

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-175885

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

(51)Int.Cl.

H05B 33/14  
C09K 11/06  
H05B 33/10

(21)Application number : 2001-304789

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1999

(72)Inventor : AZUMA HISAHIRO  
SAKAI TOSHIO  
HOSOKAWA CHISHIO

(30)Priority

Priority number : 10373029 Priority date : 28.12.1998 Priority country : JP

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element which is light-weighted/thin-type, and applicable for a display using low-voltage drive and in which light emission luminance will not deteriorate and which is superior in durability when driven over a long term.

SOLUTION: In the organic electroluminescent element, having an organic compound layer, containing an organic luminous layer pinched between at least a pair of electrodes, this organic electroluminescent element, in which at least one organic compound layer, is formed by an organic compound material wherein the concentration of impurity composed of a halogen containing compound is 1,000 ppm or lower.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

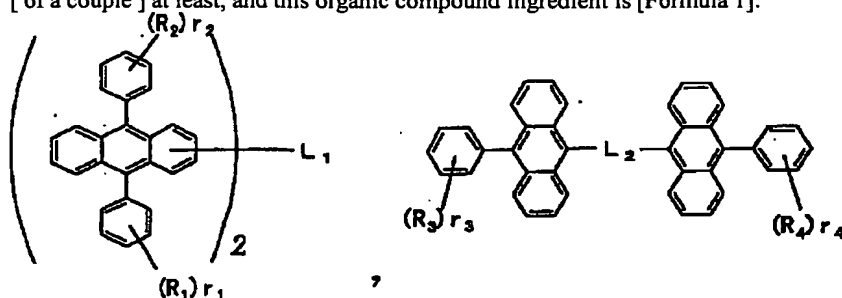
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

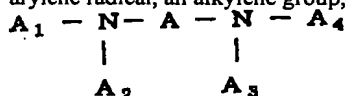
## [Claim(s)]

[Claim 1] The organic electroluminescent element this whose organic compound ingredient it is the organic electroluminescent element in which the concentration of the impurity which consists of a halogen content compound formed at least one organic compound layer with the less than 1000 ppm organic compound ingredient in the organic electroluminescent element which has an organic compound layer containing the organic luminous layer pinched by inter-electrode [ of a couple ] at least, and is a phenyl anthracene derivative.

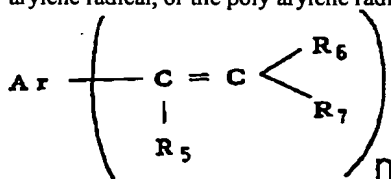
[Claim 2] It is the organic electroluminescent element in which the concentration of the impurity which consists of a halogen content compound formed at least one organic compound layer with the less than 1000 ppm organic compound ingredient in the organic electroluminescent element which has an organic compound layer containing the organic luminous layer pinched by inter-electrode [ of a couple ] at least, and this organic compound ingredient is [Formula 1].



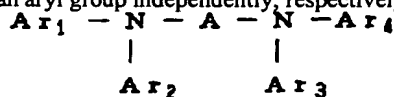
(R1 and R2 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkenyl radical, an alkoxy group, an aryloxy radical, the amino group, or a heterocycle radical independently among a formula, respectively, and these may be the same or may differ.) r1 and r2 express the integer of 0, or 1-5 independently, respectively. When r1 and r2 are two or more integers independently, respectively, R1 comrades and R2 comrades may be respectively the same, or you may differ, and R1 comrades and R2 comrades may form a ring unitedly. L1 may express single bond or an arylene radical, and, as for an arylene radical, an alkylene group, -O-, -S-, or -NR- (R expresses an alkyl group or an aryl group here) may intervene. Moreover, R3 and R4 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkenyl radical, an alkoxy group, an aryloxy radical, the amino group, or a heterocycle radical independently, respectively, and these may be the same or may differ. r3 and r4 express the integer of 0, or 1-5 independently, respectively. When r3 and r4 are two or more integers independently, respectively, R3 comrades and R4 comrades may be respectively the same, or you may differ, and R3 comrades and R4 comrades may form a ring unitedly. L2 may express single bond or an arylene radical, and, as for an arylene radical, an alkylene group, -O-, -S-, or -NR- (R expresses an alkyl group or an aryl group here) may intervene. [Formula 2]



(A1 - A4 express the aryl group of carbon numbers 6-16 independently among a formula, respectively.) These aryl groups may be permuted by a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, or the amino group. Moreover, A is single bond, an arylene radical, or the poly arylene radical, and may be permuted. [Formula 3]

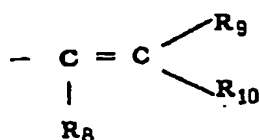


(Ar is an arylene radical or the poly arylene radical independently among a formula, respectively, and R5 -R7 is a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group independently, respectively.) n is the integer of 1-6. [Formula 4]

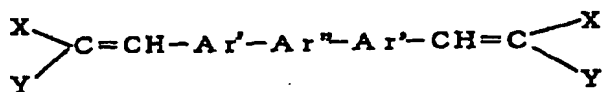


(Ar1 -Ar4 is an aryl group independently among a formula, respectively, and at least one is permuted by the styryl radical shown below.)

[Formula 5]



(R8-R10 are hydrogen, an alkyl group, or an aryl group independently, respectively.) – and [Formula 6]



(– Ar', Ar'', and X and Y show an aryl group independently among a formula, respectively.) – organic electroluminescent element which is at least one kind chosen from inside.

[Claim 3] The organic electroluminescent element according to claim 1 or 2 which the concentration of the impurity which consists of a halogen content compound formed with the less than 500 ppm organic compound ingredient.

[Claim 4] The organic electroluminescent element according to claim 1 to 3 whose halogen content compound is a halogenated compound.

[Claim 5] The organic electroluminescent element according to claim 1 to 4 which constituted the organic compound layer from a hole injection layer, an organic luminous layer, and an electronic injection layer.

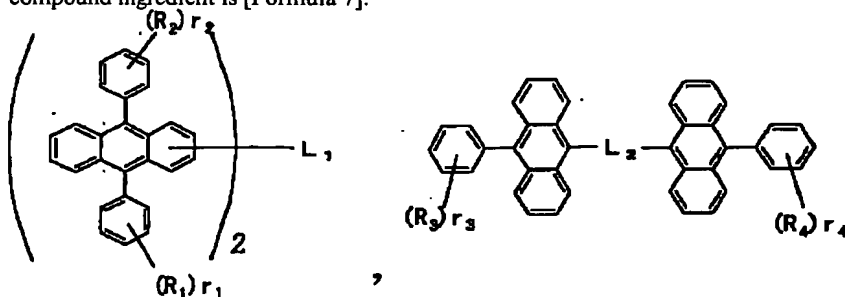
[Claim 6] The organic electroluminescent element according to claim 1 to 5 using the organic compound ingredient refined according to the sublimation purification method as at least one of the organic compound ingredients which form an organic compound layer.

[Claim 7] The organic electroluminescent element according to claim 1 to 5 using the organic compound ingredient refined according to concomitant use of the recrystallizing method, a reprecipitation purification method or the recrystallizing method, and a reprecipitation purification method as at least one of the organic compound ingredients which form an organic compound layer.

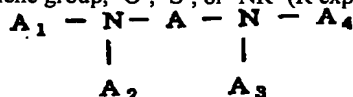
[Claim 8] The selection approach of an organic compound ingredient that it is the selection approach of the organic compound ingredient for organic electroluminescent elements which the quantum of the content of the impurity which consists of a halogen content compound in the organic compound ingredient which forms an organic compound layer by the high-performance-chromatography method is carried out, and the content selects a less than 1000 ppm organic compound ingredient, and is used for the formation ingredient of an organic compound layer, and this organic compound ingredient is a phenyl anthracene derivative.

[Claim 9] The selection approach of an organic compound ingredient that it is the selection approach of the organic compound ingredient for organic electroluminescent elements which the quantum of the content of the impurity which consists of a halogen content compound in this organic compound ingredient is carried out, and the content selects a less than 1000 ppm organic compound ingredient, and is used for the formation ingredient of an organic compound layer about at least one of the organic compound ingredients which form an organic compound layer, and this organic compound ingredient is a phenyl anthracene derivative.

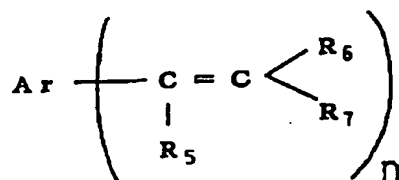
[Claim 10] It is the selection approach of the organic compound ingredient for organic electroluminescent elements which the quantum of the content of the impurity which consists of a halogen content compound in the organic compound ingredient which forms an organic compound layer by the high-performance-chromatography method is carried out, and the content selects a less than 1000 ppm organic compound ingredient, and is used for the formation ingredient of an organic compound layer, and this organic compound ingredient is [Formula 7].



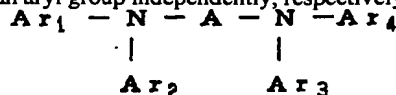
(R1 and R2 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkenyl radical, an alkoxy group, an aryloxy radical, the amino group, or a heterocycle radical independently among a formula, respectively, and these may be the same or may differ.) r1 and r2 express the integer of 0, or 1-5 independently, respectively. When r1 and r2 are two or more integers independently, respectively, R1 comrades and R2 comrades may be respectively the same, or you may differ, and R1 comrades and R2 comrades may form a ring unitedly. L1 may express single bond or an arylene radical, and, as for an arylene radical, an alkylene group, -O-, -S-, or -NR- (R expresses an alkyl group or an aryl group here) may intervene. Moreover, R3 and R4 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkenyl radical, an alkoxy group, an aryloxy radical, the amino group, or a heterocycle radical independently, respectively, and these may be the same or may differ. r3 and r4 express the integer of 0, or 1-5 independently, respectively. When r3 and r4 are two or more integers independently, respectively, R3 comrades and R4 comrades may be respectively the same, or you may differ, and R3 comrades and R4 comrades may form a ring unitedly. L2 may express single bond or an arylene radical, and, as for an arylene radical, an alkylene group, -O-, -S-, or -NR- (R expresses an alkyl group or an aryl group here) may intervene. [Formula 8]



(A1 - A4 express the aryl group of carbon numbers 6-16 independently among a formula, respectively.) These aryl groups may be permuted by a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, or the amino group. Moreover, A is single bond, an arylene radical, or the poly arylene radical, and may be permuted. [Formula 9]

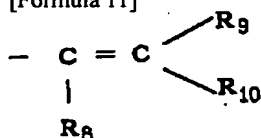


(Ar is an arylene radical or the poly arylene radical independently among a formula, respectively, and R5 -R7 is a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group independently, respectively.) n is the integer of 1-6. [Formula 10]

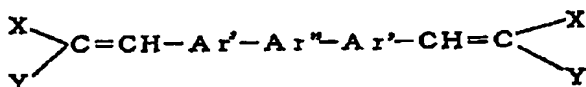


(Ar1 -Ar4 is an aryl group independently among a formula, respectively, and at least one is permuted by the styryl radical shown below.)

[Formula 11]

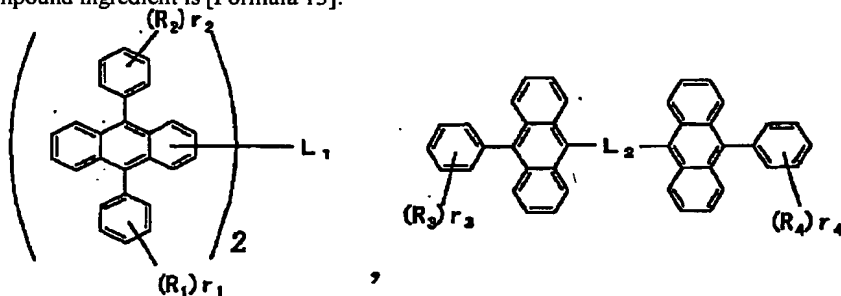


(R8-R10 are hydrogen, an alkyl group, or an aryl group independently, respectively.) - and [Formula 12]

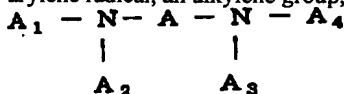


(- Ar', Ar'', and X and Y show an aryl group independently among a formula, respectively.) - the selection approach of the organic compound ingredient which is at least one kind chosen from inside.

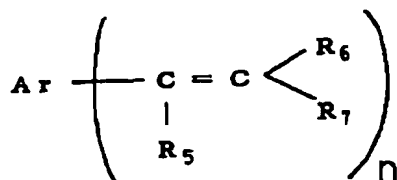
[Claim 11] It is the selection approach of the organic compound ingredient for organic electroluminescent elements which the quantum of the content of the impurity which consists of a halogen content compound in this organic compound ingredient is carried out, and the content selects a less than 1000 ppm organic compound ingredient, and is used for the formation ingredient of an organic compound layer about at least one of the organic compound ingredients which form an organic compound layer, and this organic compound ingredient is [Formula 13].



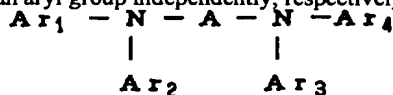
(R1 and R2 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkenyl radical, an alkoxy group, an aryloxy radical, the amino group, or a heterocycle radical independently among a formula, respectively, and these may be the same or may differ.) r1 and r2 express the integer of 0, or 1-5 independently, respectively. When r1 and r2 are two or more integers independently, respectively, R1 comrades and R2 comrades may be respectively the same, or you may differ, and R1 comrades and R2 comrades may form a ring unitedly. L1 may express single bond or an arylene radical, and, as for an arylene radical, an alkylene group, -O-, -S-, or -NR- (R expresses an alkyl group or an aryl group here) may intervene. Moreover, R3 and R4 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkenyl radical, an alkoxy group, an aryloxy radical, the amino group, or a heterocycle radical independently, respectively, and these may be the same or may differ. r3 and r4 express the integer of 0, or 1-5 independently, respectively. When r3 and r4 are two or more integers independently, respectively, R3 comrades and R4 comrades may be respectively the same, or you may differ, and R3 comrades and R4 comrades may form a ring unitedly. L2 may express single bond or an arylene radical, and, as for an arylene radical, an alkylene group, -O-, -S-, or -NR- (R expresses an alkyl group or an aryl group here) may intervene. [Formula 14]



(A1 - A4 express the aryl group of carbon numbers 6-16 independently among a formula, respectively.) These aryl groups may be permuted by a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, or the amino group. Moreover, A is single bond, an arylene radical, or the poly arylene radical, and may be permuted. [Formula 15]

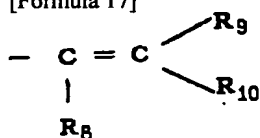


(Ar is an arylene radical or the poly arylene radical independently among a formula, respectively, and R5 -R7 is a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group independently, respectively.) n is the integer of 1-6. [Formula 16]

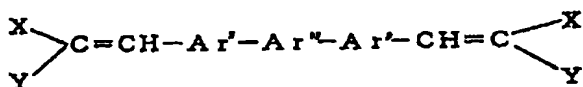


(Ar1 -Ar4 is an aryl group independently among a formula, respectively, and at least one is permuted by the styryl radical shown below.)

[Formula 17]



(R8-R10 are hydrogen, an alkyl group, or an aryl group independently, respectively.) – and [Formula 18]



(– Ar', Ar'', and X and Y show an aryl group independently among a formula, respectively.) – the selection approach of the organic compound ingredient which is at least one kind chosen from inside.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an organic electroluminescent element (an organic EL device may be called hereafter). Even if application is possible on the display of low-battery actuation and it moreover drives on it with a light weight and a thin shape in more detail for a long period of time, attenuation of luminescence brightness is small and is related with the organic EL device excellent in endurance.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the organic EL device using electroluminescence is self-luminescence, its visibility is high, and since it is a perfect solid-state component, it has the description of excelling in shock resistance. Therefore, it is used for fields, such as a back light of a thin film display component or a liquid crystal display, and the flat-surface light source. The electroluminescent element by which current utilization is carried out is a distributed electroluminescent element. Since this distributed electroluminescent element needs the alternating voltage of dozens of volts and 10kHz or more, that actuation circuit is complicated. Since it is such, driver voltage can be reduced to about 10 volts, and the organic EL device which can emit light in high brightness is studied briskly in recent years. For example, C.W.Tang and S.A.Van Slyke In Appl.Phys.Lett., vol.51, pp.913-915 (1987), and JP,63-264629,A, that whose configuration of an organic thin film EL element is the laminating mold of a transparent electrode / hole injection layer / luminous layer / back plate is proposed, and it is made as [ pour / an electron hole / efficiently / with the hole injection layer used here / into a luminous layer ]. Although the luminous layer used in such an organic EL device could be a monolayer, since the balance of electronic transportability and electron hole transportability was not good, improvement in the engine performance was achieved by carrying out a laminating to a multilayer as mentioned above. By the way, in order to form in a laminated structure in this way, the production process becomes complicated, a duration also becomes long, and also there is a problem that there are many limits of filmness being required of each class. Furthermore, in recent years, miniaturization of information machines and equipment etc. and the request of the shift to a pocket mold increase, and want of the further low-battery-izing of such driver voltages is increasing. Then, development of luminescent material, an electron hole transport ingredient, etc. is tried for such lightweight-izing or low-battery-izing of driver voltage. Furthermore, it is establishing the technique which shall control attenuation of the luminescence brightness of the organic EL device accompanying prolonged actuation as a practical technical problem in this organic EL device, and shall bear practical. About such a technical problem, there is a publication of the purport which the purity of the various organic compounds used for the component of an organic EL device affects to luminous efficiency and attenuation of luminescence brightness strongly in "a monthly display, the September issue and 15 pages (1995)" and "application physics, the 66th volume, No. 2, and 114-115 pages (1997)." However, the method of the structure, the property, etc. of the various organic compounds used for an organic EL device not being yet clear about the effect which it has on the engine performance of an organic EL device, and solving these quantitatively has come to be established.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at providing the display of the low-battery actuation with a light weight and a thin shape with the organic EL device which application was possible, and whose attenuation of the luminescence brightness accompanying prolonged actuation was moreover small, and was excellent in endurance from such a situation.

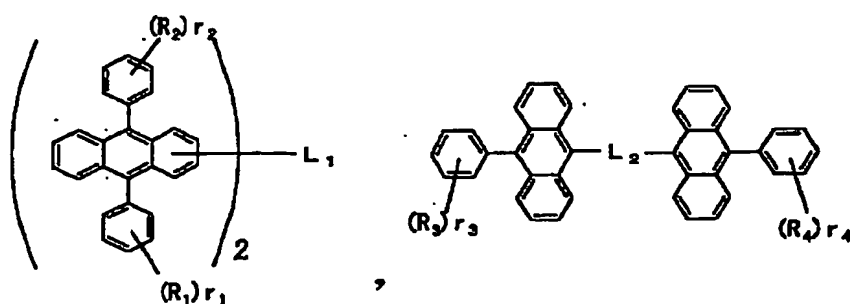
[0004]

[Means for Solving the Problem] In order to solve said technical problem, as a result of repeating examination variously, this invention persons came to complete this invention for the ability of the object to be attained based on a header and this knowledge, when the high impurity concentration which consists of a halogen content compound constitutes at least one organic compound layer in an organic EL device from an organic compound ingredient (less than 1000 ppm and 0 ppm or more).

[0005] That is, the summary of this invention is as follows.

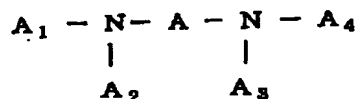
- (1) The organic electroluminescent element this whose organic compound ingredient it is the organic electroluminescent element in which the concentration of the impurity which consists of a halogen content compound formed at least one organic compound layer with the less than 1000 ppm organic compound ingredient in the organic electroluminescent element which has an organic compound layer containing the organic luminous layer pinched by inter-electrode [ of a couple ] at least, and is a phenyl anthracene derivative.
- (2) It is the organic electroluminescent element in which the concentration of the impurity which consists of a halogen content compound formed at least one organic compound layer with the less than 1000 ppm organic compound ingredient in the organic electroluminescent element which has an organic compound layer containing the organic luminous layer pinched by inter-electrode [ of a couple ] at least, and this organic compound ingredient is [0006].

[Formula 19]



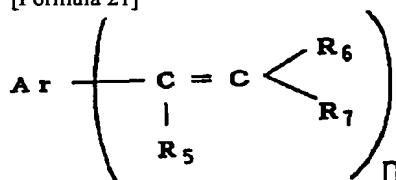
(R1 and R2 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkenyl radical, an alkoxy group, an aryloxy radical, the amino group, or a heterocycle radical independently among a formula, respectively, and these may be the same or may differ.) r1 and r2 express the integer of 0, or 1-5 independently, respectively. When r1 and r2 are two or more integers independently, respectively, R1 comrades and R2 comrades may be respectively the same, or you may differ, and R1 comrades and R2 comrades may form a ring unitedly. L1 may express single bond or an arylene radical, and, as for an arylene radical, an alkylene group, -O-, -S-, or -NR- (R expresses an alkyl group or an aryl group here) may intervene. Moreover, R3 and R4 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkenyl radical, an alkoxy group, an aryloxy radical, the amino group, or a heterocycle radical independently, respectively, and these may be the same or may differ. r3 and r4 express the integer of 0, or 1-5 independently, respectively. When r3 and r4 are two or more integers independently, respectively, R3 comrades and R4 comrades may be respectively the same, or you may differ, and R3 comrades and R4 comrades may form a ring unitedly. L2 may express single bond or an arylene radical, and, as for an arylene radical, an alkylene group, -O-, -S-, or -NR- (R expresses an alkyl group or an aryl group here) may intervene. [0007]

[Formula 20]



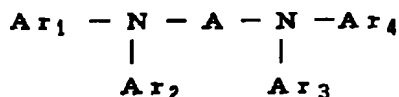
(A1 - A4 express the aryl group of carbon numbers 6-16 independently among a formula, respectively.) These aryl groups may be permuted by a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, or the amino group. Moreover, A is single bond, an arylene radical, or the poly arylene radical, and may be permuted. [0008]

[Formula 21]



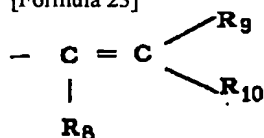
(Ar is an arylene radical or the poly arylene radical independently among a formula, respectively, and R5 -R7 is a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group independently, respectively.) n is the integer of 1-6. [0009]

[Formula 22]



(Ar1 -Ar4 is an aryl group independently among a formula, respectively, and at least one is permuted by the styryl radical shown below.)

[Formula 23]



(R8-R10 are hydrogen, an alkyl group, or an aryl group independently, respectively.) -- [0010] [ and ]

[Formula 24]



(- Ar', Ar'', and X and Y show an aryl group independently among a formula, respectively.) -- organic electroluminescent element which is at least one kind chosen from inside.

[0011] (3) The above (1) which the concentration of the impurity which consists of a halogen content compound formed with the less than 500 ppm organic compound ingredient, or an organic electroluminescent element given in (2).

(4) An organic electroluminescent element given in either of above-mentioned (1) - (3) whose halogen content compounds are halogenated compounds.

(5) An organic electroluminescent element given in either of above-mentioned (1) - (4) which constituted the organic compound layer from a hole injection layer, an organic luminous layer, and an electronic injection layer.

(6) An organic electroluminescent element given in either of above-mentioned (1) - (5) using the organic compound ingredient refined according to the sublimation purification method as at least one of the organic compound ingredients which form an organic compound layer.

(7) An organic electroluminescent element given in either of above-mentioned (1) - (5) using the organic compound ingredient refined according to concomitant use of the recrystallizing method, a reprecipitation purification method or the recrystallizing method, and a reprecipitation purification method as at least one of the organic compound ingredients which form an organic compound layer.

(8) The selection approach of an organic compound ingredient that it is the selection approach of the organic compound ingredient for organic electroluminescent elements which the quantum of the content of the impurity which consists of a halogen content compound in the organic compound ingredient which forms an organic compound layer by the high-performance-chromatography method is carried out, and the content selects a less than 1000 ppm organic compound ingredient, and is used for the formation ingredient of an organic compound layer, and this organic compound ingredient is a phenyl anthracene derivative.

(9) The selection approach of an organic compound ingredient that it is the selection approach of the organic compound ingredient for organic electroluminescent elements which the quantum of the content of the impurity which consists of a halogen content compound in this organic compound ingredient is carried out, and the content selects a less than 1000 ppm organic compound ingredient, and is used for the formation ingredient of an organic compound layer about at least one of the organic compound ingredients which form an organic compound layer, and this organic compound ingredient is a phenyl anthracene derivative.

(10) The selection approach of the organic compound ingredient which is the selection approach of the organic compound ingredient for organic electroluminescent elements which the quantum of the content of the impurity which consists of a halogen content compound in the organic compound ingredient which forms an organic compound layer by the high-performance-chromatography method is carried out, and the content selects a less than 1000 ppm organic compound ingredient, and is used for the formation ingredient of an organic compound layer, and is at least one kind by which this organic compound ingredient is chosen as the above (2) from the compounds of a publication.

(11) The selection approach of the organic compound ingredient which is the selection approach of the organic compound ingredient for organic electroluminescent elements which the quantum of the content of the impurity which consists of a halogen content compound in this organic compound ingredient is carried out, and the content selects a less than 1000 ppm organic compound ingredient, and is used for the formation ingredient of an organic compound layer about at least one of the organic compound ingredients which form an organic compound layer, and is at least one kind by which this organic compound ingredient is chosen as the above (2) from the compounds of a publication.

[0012]

[Embodiment of the Invention] It explains per gestalt of operation of this invention below. This invention is the organic EL device in which high impurity concentration formed at least one organic compound layer with the organic compound ingredient of under 1000 ppm (capacity may be shown although weight is shown) in the organic EL device which has an organic compound layer containing the organic luminous layer pinched by inter-electrode [ of a couple ] at least.

[0013] The organic EL device of this invention makes the organic compound layer which contains an organic luminous layer in inter-electrode [ of a couple ] at least pinch, is constituted, and although it is as being shown below as the typical component configuration, it is not limited to this.

An anode plate / luminous layer / cathode anode plate / hole injection layer / luminous layer / cathode anode plate / luminous layer / electronic injection layer / cathode anode plate / hole injection layer / luminous layer / electronic injection layer / cathode anode plate / organic-semiconductor layer / luminous layer / cathode anode plate / organic-semiconductor layer / electronic barrier layer / luminous layer / cathode anode plate / organic-semiconductor layer / luminous layer / adhesion improvement layer / cathode anode plate / hole injection layer / electron hole transporting bed / luminous layer / electronic injection layer / cathode [0014] Although the organic EL device in this invention may be what kind of gestalt of the component configuration of these various kinds, what is considered as the above-mentioned configuration is used preferably. And said organic compound layer is any one organic compound layer in these each class that constitutes the organic compound layer of an organic EL device including each class including the luminous layer pinched between the anode plate in the above-mentioned configuration, and cathode. The high impurity concentration which consists of a halogen content compound is the organic EL device formed with the less than 1000 ppm organic compound ingredient. This organic EL device is produced on the substrate of translucency. This translucency substrate is a substrate which supports an organic EL device, and it is desirable about that translucency that that the permeability of the light of a 400-700nm visible region is [ that ] at 50% or more uses a desirable still smoother substrate.

[0015] As such a translucency substrate, a glass plate, a synthetic-resin plate, etc. are used suitably, for example. Especially as a glass plate, the plate fabricated with soda lime glass, barium strontium content glass, lead glass, aluminosilicate glass, borosilicate glass, barium borosilicate glass, a quartz, etc. is mentioned. Moreover, as a synthetic-resin plate, it is mentioned in plates, such as polycarbonate resin, acrylic resin, polyethylene terephthalate resin, polyether sulfide resin, and Pori Sall John resin.

[0016] Next, what uses the large (4eV or more) metal, the alloy, the electrical conductivity compounds, or such mixture of a work function as electrode material as the above-mentioned anode plate is used preferably. As an example of such electrode material, conductive ingredients, such as metals, such as Au, CuI, ITO and SnO<sub>2</sub>, and ZnO, are mentioned. In order to form this anode plate, a thin film can be made to form such electrode material by approaches, such as vacuum deposition and the sputtering method. When taking out luminescence from the above-mentioned luminous layer from an anode plate, as for this anode plate, it is desirable to have the property that the permeability to luminescence of an anode plate becomes larger than 10%. Moreover, as for the sheet resistance of an anode plate, what is made into below hundreds of ohms / \*\* is desirable. Furthermore, although the thickness of an anode plate is based also on an ingredient, it is usually preferably chosen in 10-200nm 10nm - 1 micrometer.

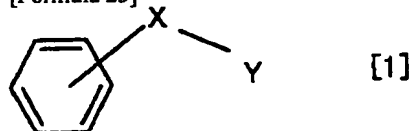
[0017] And as a luminous layer of the organic EL device of this invention, the thing having the following functions is suitable. Impregnation function; An electron hole can be poured in from an anode plate or a hole injection layer at the time of electric-field impression. The functional transport function in which an electron can be poured in from cathode or an electronic injection layer; The field of recombination of the functional luminescence function; electron, to which the poured-in charge (an electron and electron hole) is moved by the force of electric field, and an electron hole is offered. Although size may be in the transport ability which the function to tie this to luminescence, however an electron hole are poured in, easy and an electron are poured in, and there may be a difference in easy, and is expressed with the mobility of an electron hole and an electron, it is desirable to move one of charges. The luminescent material of an organic EL device is mainly an organic compound, and the following compounds are specifically used according to a desired color tone.

[0018] For example, when obtaining purple luminescence from an ultraviolet area, the compound expressed with the following general

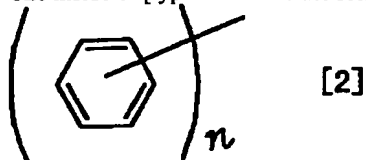


formula [1] is used suitably.

[Formula 25]

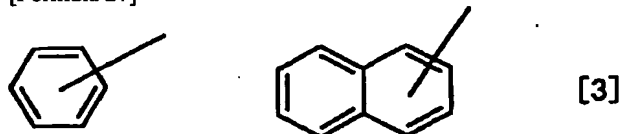


The inside of [type and X are the following general formula [2] and [Formula 26].



The radical expressed with (n shows the integer of 2-5 among a formula) is shown, and Y shows the radical expressed with the following general formula [3]. ]

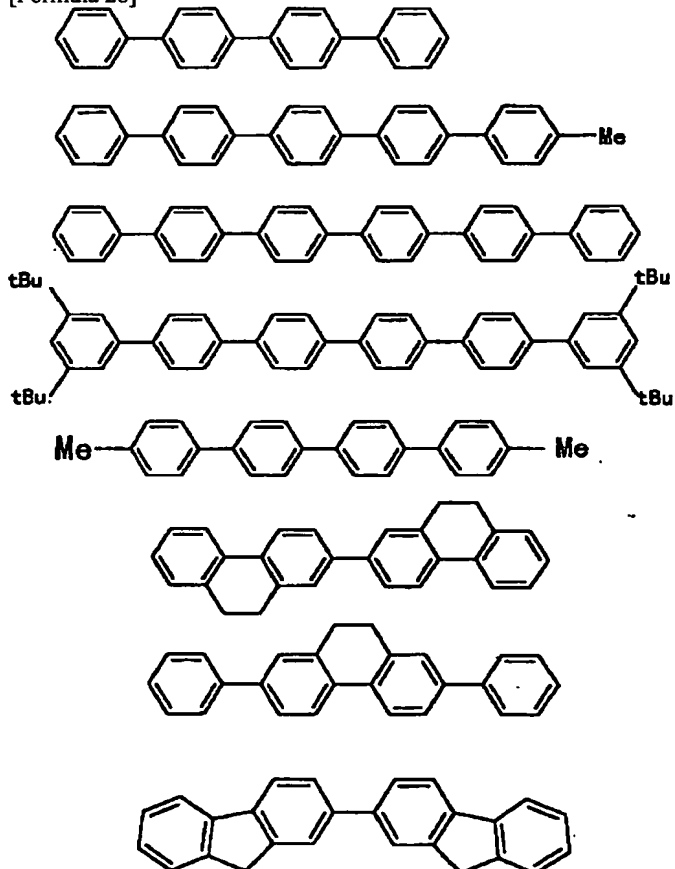
[Formula 27]



[0019] The compound which has an unit or two or more substituents, such as the alkyl group of carbon numbers 1-4, the alkoxy group of carbon numbers 1-4, a hydroxyl group, a sulfonyl group, a carbonyl group, an amino group, a dimethylamino radical, or a diphenylamino radical, may be used for the phenyl group in the compound expressed with this general formula [1], a phenylene group, and a naphthyl group. Moreover, when there are two or more these substituents, they may join together mutually and may form saturation 5 membered-ring or six membered-rings. Furthermore, about the gestalt of this compound, it is desirable from being easy to form the vacuum evaporation film with it. [ affinity good / what was combined with the phenyl group, the phenylene group and the naphthyl group with the para position / and, and ] [ smooth ] It will be as follows if the example of a compound expressed with the above-mentioned general formula [1] is shown.

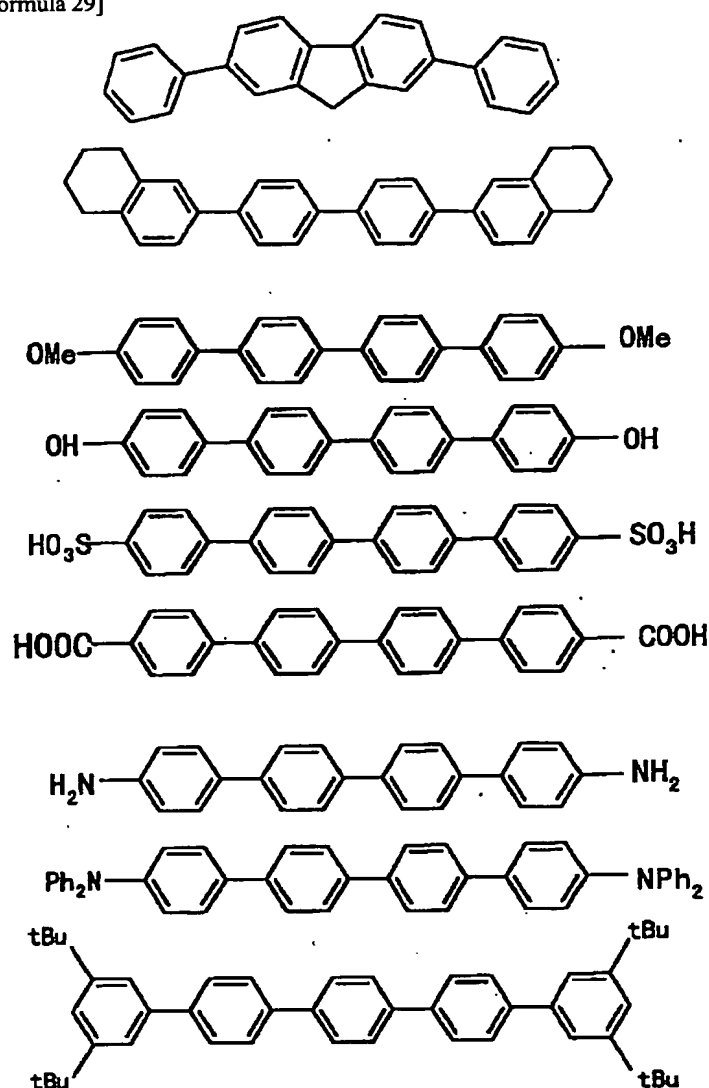
[0020]

[Formula 28]



[0021]

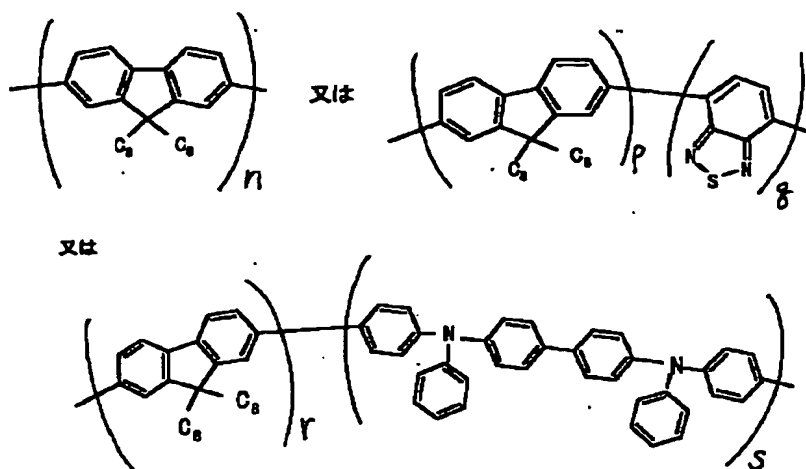
[Formula 29]



[0022] Especially in these compounds, p-quarter phenyl derivative and p-KUINKU phenyl derivative are desirable. Moreover, in order to obtain green luminescence from blue, fluorescent brighteners, such as for example, a benzothiazole system, a benzimidazole system, and a benzoxazole system, a metal chelation oxy-NOIDO compound, and a styryl benzenoid compound can be used. As an example of these compounds, the compound currently indicated by JP,59-194393,A, for example can be mentioned. Furthermore, other useful compounds are enumerated by 628-637 pages (1971) of chemistry OBU synthetic soybeans, and 640 pages. As said chelation oxy-NOIDO compound, the compound currently indicated by JP,63-295695,A can be used, for example. As the example of representation, it can mention as 8-hydroxyquinoline system metal complexes, such as tris (eight quinolinol) aluminum, and a compound with suitable dilithium EPINTORI dione etc. Moreover, as said styryl benzenoid compound, what is indicated by the Europe patent No. 0319881 description and the Europe patent No. 0373582 description can be used, for example. And the JISUCHIRIRU pyrazine derivative currently indicated by JP,2-252793,A can also be used as an ingredient of a luminous layer. In addition, the polyphenyl system compound currently indicated by the Europe patent No. 0387715 description can also be used as an ingredient of a luminous layer.

[0023] Furthermore, in addition to a fluorescent brightener, a metal chelation oxy-NOIDO compound, a styryl benzenoid compound, etc. which were mentioned above Non [ for example, / 12-phthaloperi ], (J.Appl.Phys., the 27th volume, L713 (1988)) 1, 4-diphenyl-1,3-butadiene, 1, 1 and 4, and 4-tetra-phenyl-1,3-butadiene (above Appl. Phys. Lett., the 56th volume, L799 (1990)), The North America Free Trade Agreement RUIMIDO derivative (JP,2-305886,A), a perylene derivative (JP,2-189890,A), An OKISA diazole derivative (JP,2-216791,A or OKISA diazole derivative indicated by Hamada and others at the 38th applied-physics relation union lecture meeting), An aldazine derivative (JP,2-220393,A), a PIRAJIRIN derivative (JP,2-220394,A), A cyclopentadiene derivative (JP,2-289675,A), a pyrrolo pyrrole derivative (JP,2-296891,A), a styryl amine derivative (Appl.Phys.Lett., the 56th volume, and L799 (1990) -) A coumarin system compound (JP,2-191694,A), the international patent official report WO 90/13148, Appl.Phys.Lett., vol 58 and 18, a high molecular compound that is indicated by P1982 (1991), 9, 9', 10, and 10' - the - tetra-phenyl -2 and 2' - a thing with the following structures, such as - BIANTORASEN, a PPV (poly para-phenylene vinylene) derivative, the poly fluorene derivative, and these copolymers, and [0024]

[Formula 30]



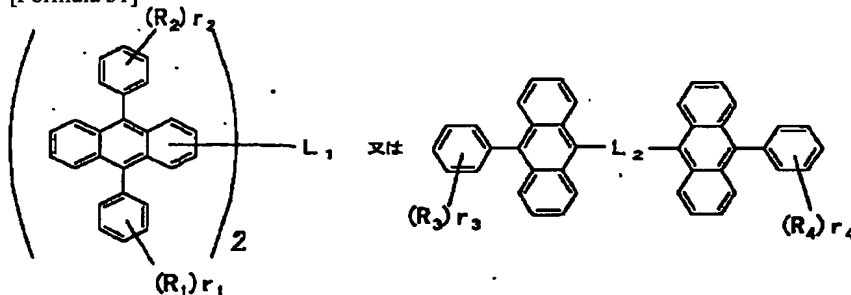
[0025] 9, a 10-bis(N-(4-(2-phenyl vinyl-1-IRU) phenyl)-N-phenylamino) anthracene, etc. can be used as an ingredient of a luminous layer. Furthermore, the phenyl anthracene derivative in which a degree type which is indicated by JP,8-12600,A is shown can also be used as a luminescent material.

A1-L-A2 (A1 and A2 show a monophenyl anthryl radical or a diphenyl anthryl radical respectively among a formula, and even if these are the same, they may differ.) L shows single bond or the connection radical of bivalence.

The phenyl anthracene derivative especially expressed with the following general formulas is suitable.

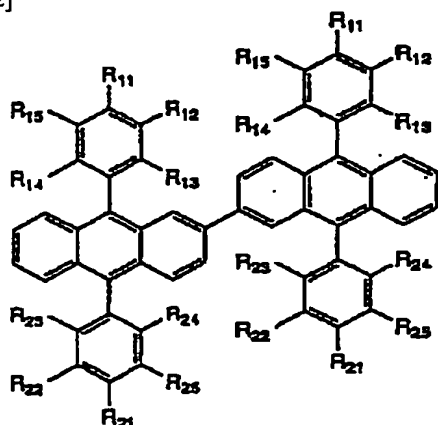
[0026]

[Formula 31]



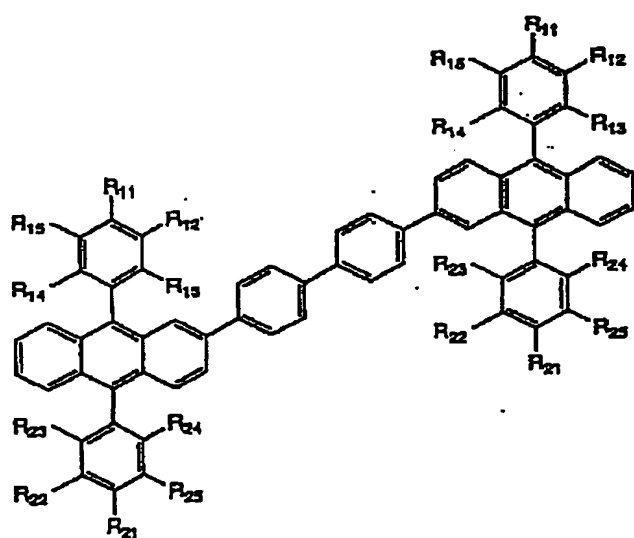
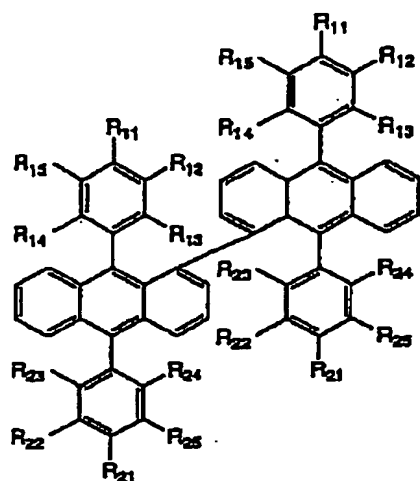
(R1 and R2 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkenyl radical, an alkoxy group, an aryloxy radical, the amino group, or a heterocycle radical independently among a formula, respectively, and these may be the same or may differ.) r1 and r2 express the integer of 0, or 1-5 independently, respectively. When r1 and r2 are two or more integers independently, respectively, R1 comrades and R2 comrades may be respectively the same, or you may differ, and R1 comrades and R2 comrades may form a ring unitedly. L1 may express single bond or an arylene radical, and, as for an arylene radical, an alkylene group, -O-, -S-, or -NR- (R expresses an alkyl group or an aryl group here) may intervene. Moreover, R3 and R4 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkenyl radical, an alkoxy group, an aryloxy radical, the amino group, or a heterocycle radical independently, respectively, and these may be the same or may differ. r3 and r4 express the integer of 0, or 1-5 independently, respectively. When r3 and r4 are two or more integers independently, respectively, R3 comrades and R4 comrades may be respectively the same, or you may differ, and R3 comrades and R4 comrades may form a ring unitedly. L2 may express single bond or an arylene radical, and, as for an arylene radical, an alkylene group, -O-, -S-, or -NR- (R expresses an alkyl group or an aryl group here) may intervene. [0027] As an anthracene or a phenyl anthracene, the following compounds can specifically be illustrated.

[Formula 32]

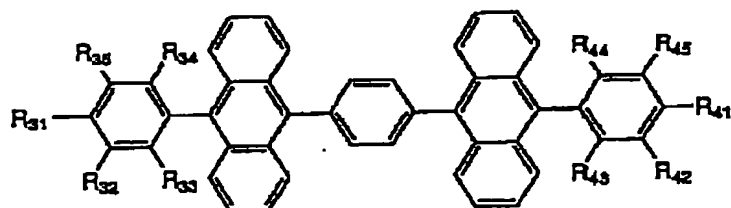
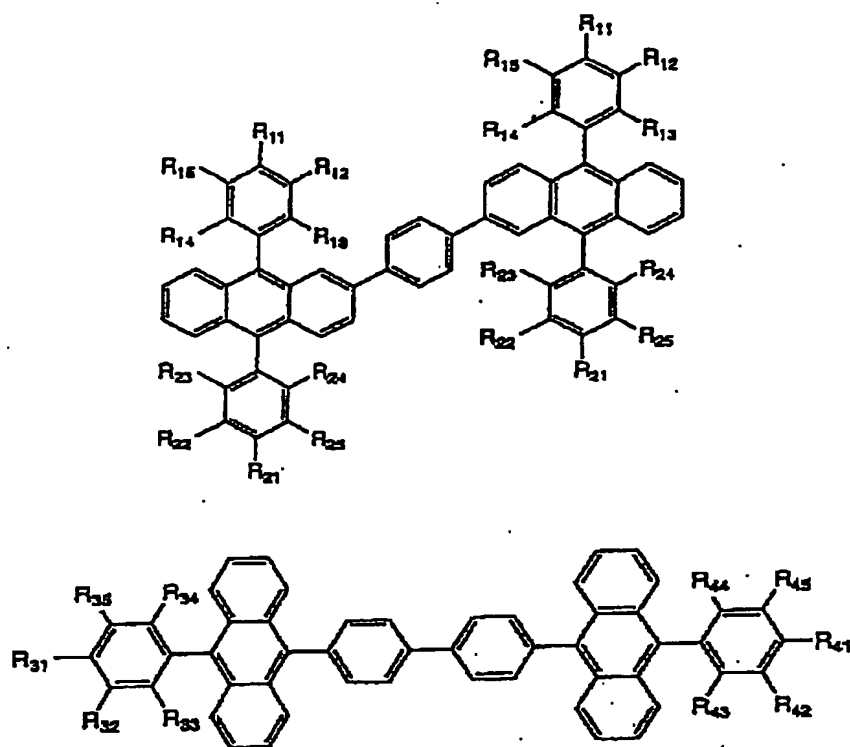


[0028]

[Formula 33]

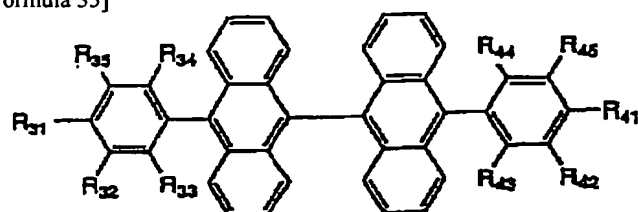


[0029]  
[Formula 34]



[0030]

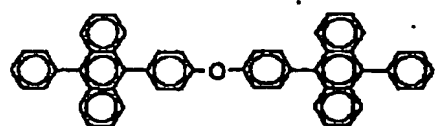
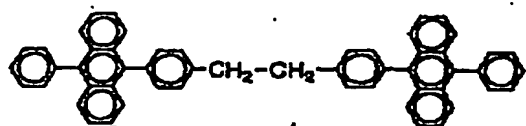
[Formula 35]



(R11-R45 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkenyl radical, an alkoxy group, an aryloxy radical, the amino group, or a heterocycle radical above among a formula, and these may be the same or may differ.)

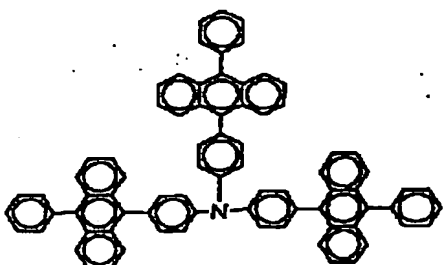
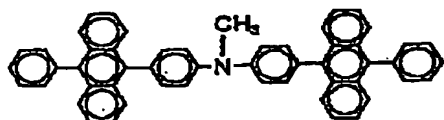
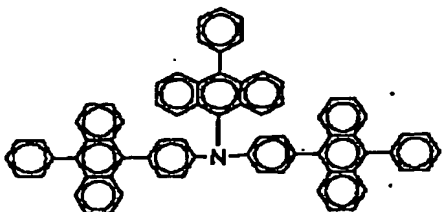
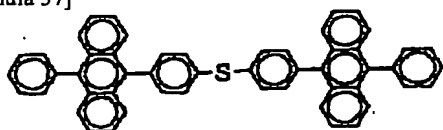
[0031] Furthermore, the following compounds are also mentioned.

[Formula 36]



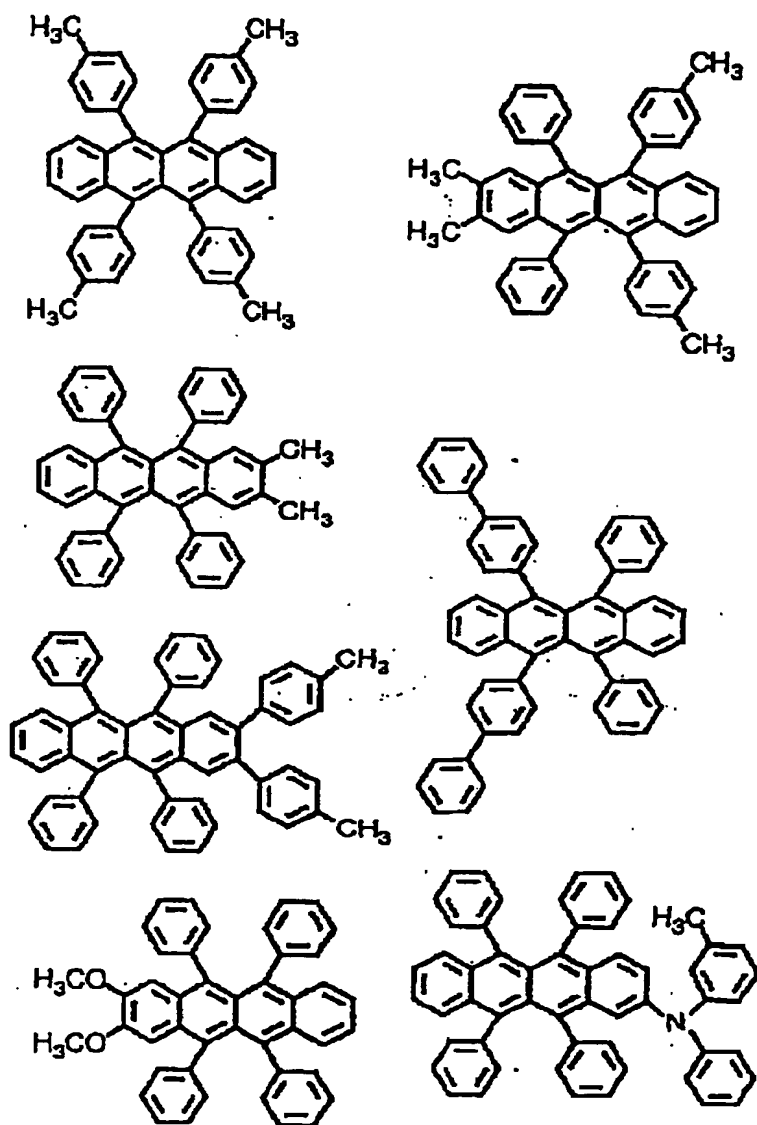
[0032]

[Formula 37]



[0033] Moreover, the following can be mentioned as a naphthalene derivative.

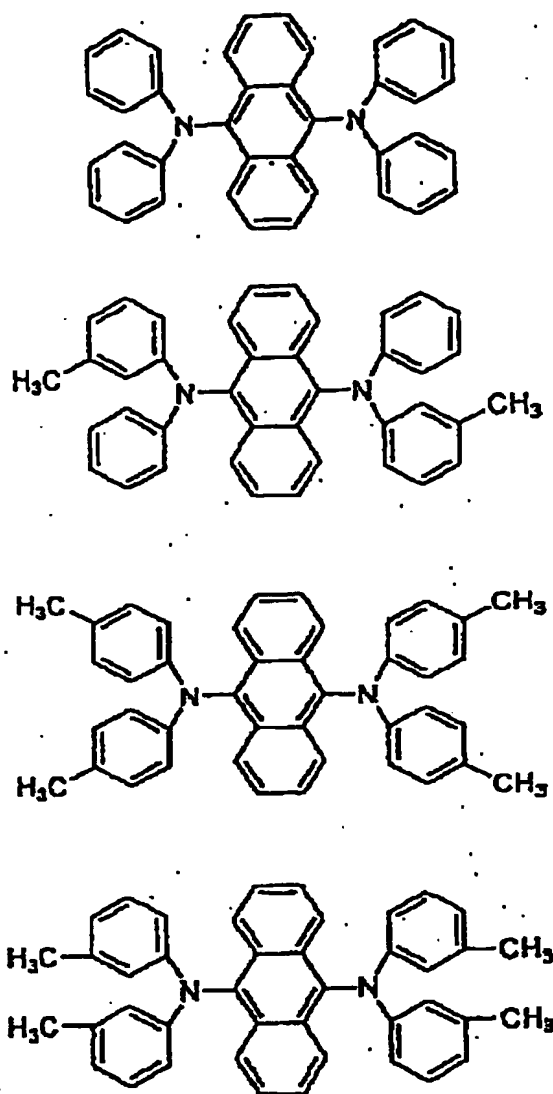
[Formula 38]



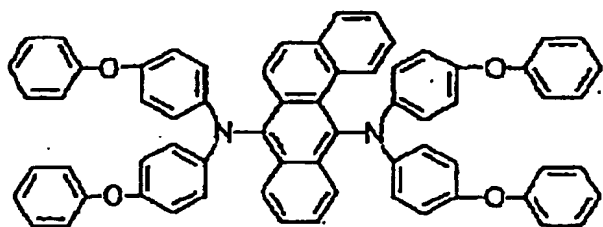
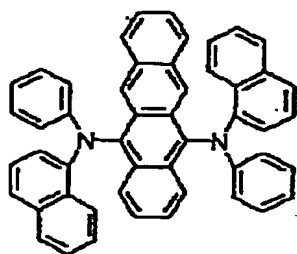
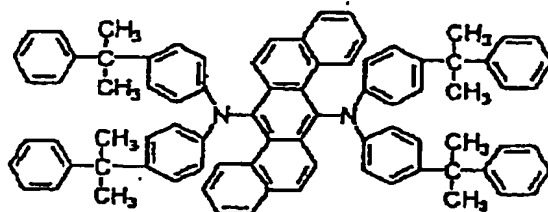
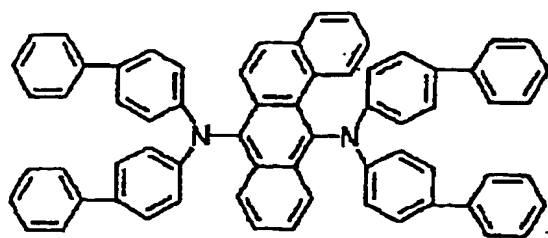
[0034]  
[Formula 39]



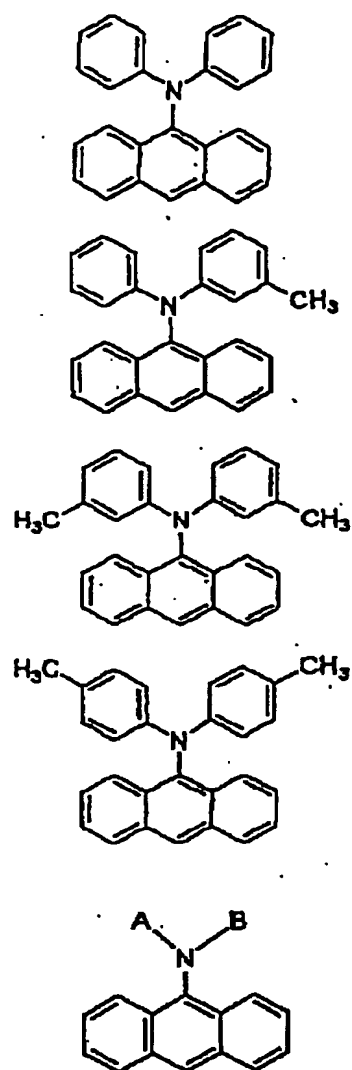




[0037]  
[Formula 42]



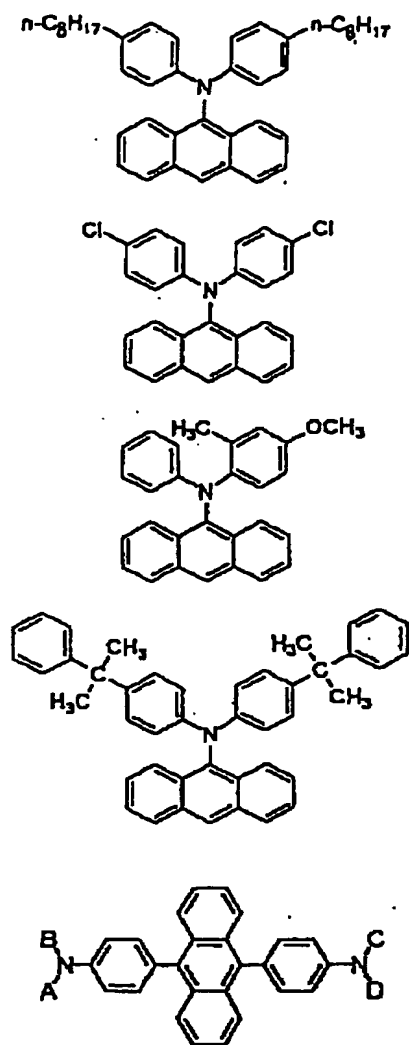
[0038]  
[Formula 43]



(A and B express among a formula the aromatic series ring which may have a substituent.)

[0039]

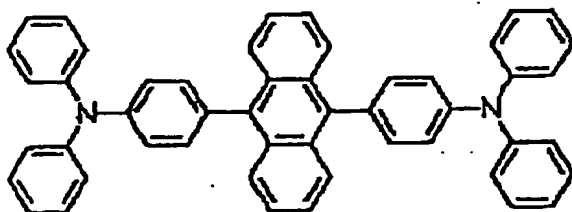
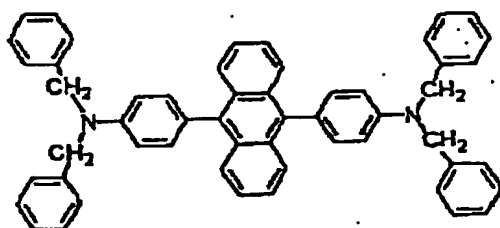
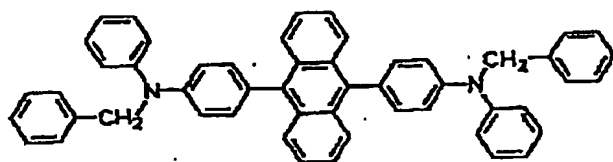
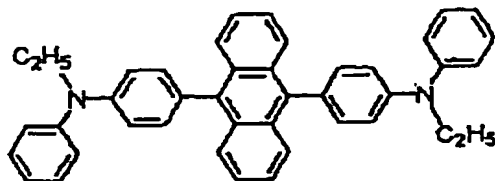
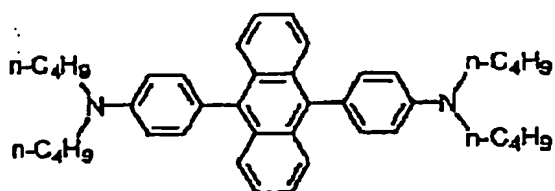
[Formula 44]



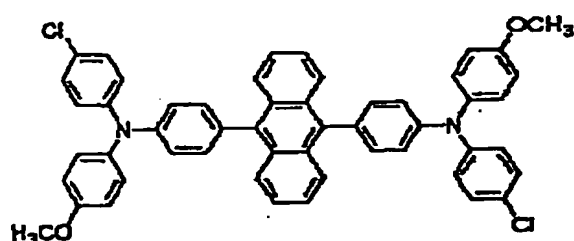
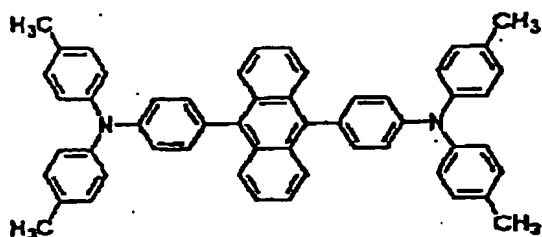
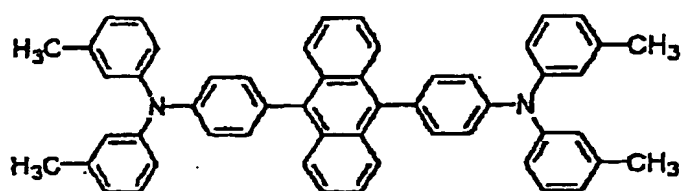
(A, B, C, and D express among a formula the condensed multi-ring radical which is not permuted [ the monocycle radical which is not permuted / the alkyl group which is not permuted / a permutation or / a permutation or /, a permutation, or ], A and B, or the heterocycle radical which C and D are united and uses a nitrogen atom as a joint hand.)

[0040]

[Formula 45]

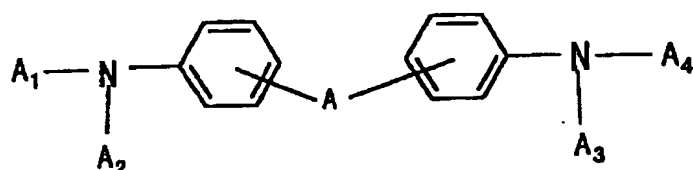
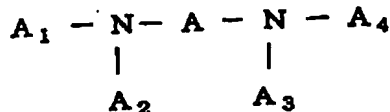


[0041]  
[Formula 46]



[0042] In addition, the following can be mentioned as an amine compound.

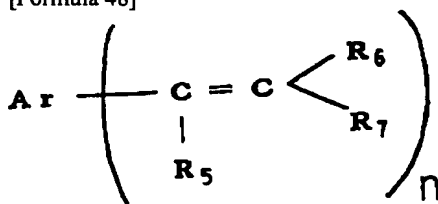
[Formula 47]



(A1 - A4 express the aryl group of carbon numbers 6-16 independently among a formula, respectively.) These aryl groups may be permuted by a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, or the amino group. Moreover, A is single bond, an arylene radical, or the poly arylene radical, and may be permuted.

[0043] As an ingredient of a luminous layer, an aromatic series JIMECHIRI DIN system compound (thing of the disclosure to the Europe patent No. 0388768 description or JP,3-231970,A) is mentioned. Generally an aromatic series JIMECHIRI DIN system compound is a compound expressed with the following formulas.

[Formula 48]

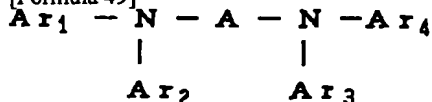


(Ar is an arylene radical or the poly arylene radical among a formula, and R5 -R7 is a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group.) n is the integer of 1-6. As an aryl group, a phenyl group, a biphenyl radical, a terphenyl radical, a naphthyl group, an anthryl radical, a phenanthrene radical, a pyrenyl radical, a WASOSENIRU radical, a fluorenyl group, etc. are mentioned. As an arylene radical, a phenylene radical, a biphenylene radical, a terphenylene radical, a naphthylene radical, an anthrylene radical, a phenanthrene radical, a pyrenylene radical, a WASOSENIREN radical, a full ORENIREN radical, etc. are mentioned. The arylene radical which contains an anthracene especially is suitable, and an anthrylene radical, a diphenyl anthrylene radical, a BIANISURIREN radical, etc. are desirable. R5 It is desirable that it is hydrogen. As an example, a 4 and 4'-bis(2 and 2-G t-buthylphenyl vinyl)

biphenyl, 4 and 4'-bis(2 and 2-diphenyl vinyl) biphenyl, 4, 4''-bis(2 and 2-diphenyl vinyl)-p-terphenyl, 9, a 10-bis(4'-(2 and 2-diphenyl vinyl) biphenyl) anthracene, 9, a 10-bis(4-(2 and 2-diphenyl vinyl) phenyl) anthracene, 9, 9' - (4-(2 and 2-diphenyl vinyl) phenyl) -10, 10'-BIANTORASEN, etc. can mention those derivatives.

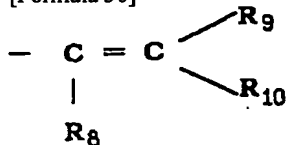
[0044] Furthermore, as a luminescent material which contains a styryl radical besides these, the following styryl amine system compound can also be mentioned preferably.

[Formula 49]



(Ar1 -Ar4 is an aryl group among a formula, and at least one is permuted by the styryl radical shown below.)

[Formula 50]

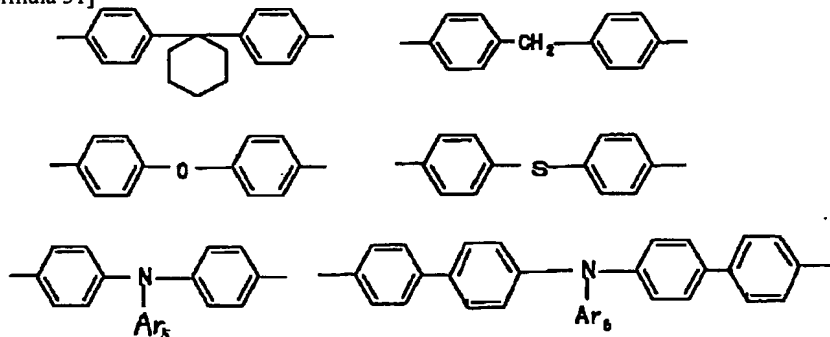


(R8-R10 are hydrogen, an alkyl group, or an aryl group.) -

[0045] Ar1 -Ar4 And as an aryl group of R8 -R10, a phenyl group, a biphenyl radical, a terphenyl radical, a naphthyl group, an anthryl radical, a phenanthrene radical, a pyrenyl radical, a WASOSENIRU radical, a fluorenyl group, etc. are mentioned. R8 It is desirable that it is hydrogen. A is a connection radical, it is single bond, an arylene radical, or the poly arylene radical, and the radical [ radical / a phenylene group, a biphenylene radical an anthrylene radical, a phenanthrene SURIREN radical a pyrenylene radical, a WASOSENIREN radical, / diphenyl anthrylene ] which has the structure shown further below is mentioned.

[0046]

[Formula 51]



(Ar5 and Ar6 show the same aryl group as Ar1 -Ar4 among a top type.)

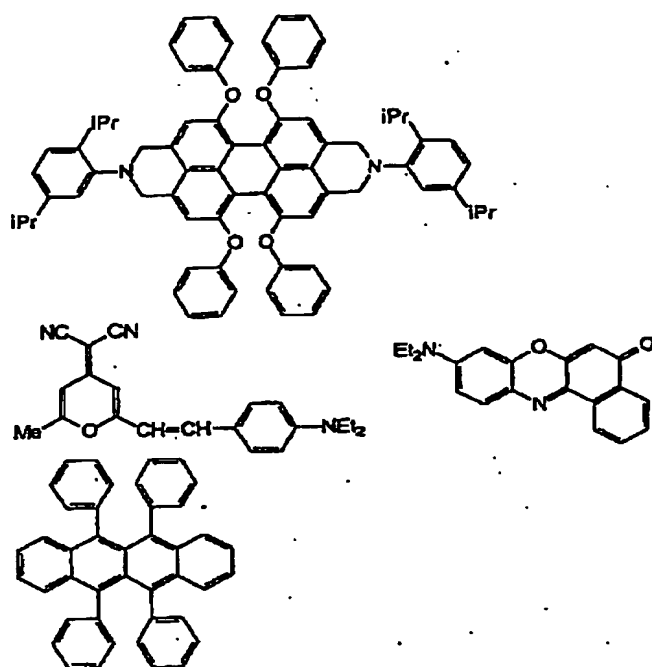
[0047] Moreover, the inside of the general formula (Rs-Q) 2-aluminum-O-L[type indicated by JP,5-258862,A etc., L is the hydrocarbon of 6-24 carbon atoms which come to contain a phenyl part. O-L is a phenolate ligand and Q shows a permutation 8-quinolate ligand. The compound expressed with] which shows 8-quinolate ring substituent chosen so that it might block in three dimensions that a permutation 8-quinolate ligand exceeds two pieces in an aluminum atom, and Rs combines with it is also mentioned. Specifically, bis(2-methyl-8-quinolate) (Para-phenyl phenolate) aluminum (III), bis(2-methyl-8-quinolate) (1-naphthyl) aluminum (III), etc. are mentioned.

[0048] In addition, the method of obtaining the efficient blue using doping by JP,6-9953,A etc. and mixed green luminescence is mentioned. In this case, as a host, the same fluorochrome as what is used as the above-mentioned host, the strong fluorochrome, for example, the coumarin system, of from blue until green or, can be mentioned as the above-mentioned luminescent material and a dopant. concrete -- as a host -- the luminescent material of a JISUCHIRIRU arylene frame -- especially -- desirable -- as a 4 and 4'-bis(2 and 2-diphenyl vinyl) biphenyl and a dopant -- diphenylamino vinyl arylene -- N and N-diphenylamino vinylbenzene can be mentioned especially preferably.

[0049] The following can be used although there is especially no limit as a luminous layer which obtains white luminescence. The thing which specifies the energy level of each class of the organic electroluminescence laminating structure, and is made to emit light using tunnel impregnation (the Europe patent No. 0390551 official report). That the white light emitting device is indicated to be as an example with the component which similarly uses tunnel impregnation (JP,3-230584,A). That the luminous layer of the two-layer structure is indicated to be (JP,2-220390,A and JP,2-216790,A). What consisted of ingredients with which a luminous layer is divided into plurality and luminescence wavelength differs, respectively (JP,4-51491,A). The thing of a configuration of having carried out the laminating of a blue emitter (380-480nm of fluorescence peaks) and the green emitter (480-580nm), and having made the red fluorescent substance contain further (JP,6-207170,A). The thing of a configuration of having the field where the blue luminous layer contained the blue fluorochrome, and the green luminous layer contained the red fluorochrome, and containing a green fluorescent substance further (JP,7-142169,A). In these, especially the thing of the above-mentioned configuration is desirable.

[0050] Furthermore, as a red fluorescent substance, what is shown below is used suitably.

[Formula 52]



[0051] as the approach of using the above-mentioned ingredient and next, forming a luminous layer — vacuum deposition, a spin coat method, and LB — well-known approaches, such as law, are applicable. As for especially a luminous layer, it is desirable that it is the molecule deposition film. the thing of the thin film which deposition was carried out to the molecule deposition film from the ingredient compound of a gaseous-phase condition here, and was formed, and the film solidified and formed from the ingredient compound of a solution condition or a liquid phase condition — it is — usually — this molecule deposition film — LB — with the thin film (molecule built up film) formed of law, it is classifiable with the difference of condensation structure and higher order structure, and the functional difference resulting from it. Moreover, after melting a binder and ingredient compounds, such as resin, to a solvent and considering as a solution as indicated by JP,57-51781,A, a luminous layer can be formed also by thin-film-izing this with a spin coat method etc.

[0052] Thus, although there is especially no limit about the thickness of the luminous layer formed and it can choose suitably according to a situation, the range of 5nm - 5 micrometers is usually desirable. This luminous layer may consist of one layer which consists of one sort of the ingredient mentioned above, or two sorts or more, and may carry out the laminating of the luminous layer which consists of a compound of another kind to said luminous layer. Next, it is a layer which conveys the hole injection to a luminous layer to assistance and a luminescence field, a hole injection and a transporting bed have large hole mobility, and its ionization energy is usually as small as 5.5eV or less. The ingredient which conveys an electron hole to a luminous layer with the lower field strength as such a hole injection and a transporting bed is desirable, and that whose mobility of an electron hole is 10-6cm<sup>2</sup> / V, and a second at least at the time of electric-field impression of 104 - 106 V/cm is still more desirable. If it has the aforementioned desirable property as an ingredient which is mixed with the aromatic hydrocarbon compound of this invention, and forms a hole injection and a transporting bed, there is especially no limit, and it can choose and use the thing of arbitration conventionally out of what is commonly used as a charge transport ingredient of an electron hole in photoconductive material, and the well-known thing currently used for the hole injection layer of an organic EL device.

[0053] As a formation ingredient of such a hole injection and a transporting bed Specifically For example, a triazole derivative (reference, such as a U.S. Pat. No. 3,112,197 number description), An OKISA diazole derivative (reference, such as a U.S. Pat. No. 3,189,447 number description), an imidazole derivative (reference, such as JP,37-16096,B) and the poly aryl alkane derivative (a U.S. Pat. No. 3,615,402 number description —) A 3,820,989 description, a 3,542,544 description, JP,45-555,B, a 51-10983 official report, JP,51-93224,A, A 55-17105 official report, a 56-4148 official report, a 55-108667 official report, Reference, such as a 55-156953 official report and a 56-36656 official report, a pyrazoline derivative and a pyrazolone derivative (a U.S. Pat. No. 3,180,729 description —) A 4,278,746 description, JP,55-88064,A, A 55-88065 official report, a 49-105537 official report, a 55-51086 official report, A 56-80051 official report, a 56-88141 official report, a 57-45545 official report, Reference, such as a 54-112637 official report and a 55-74546 official report, a phenylenediamine derivative (a U.S. Pat. No. 3,615,404 description —) JP,51-10105,B, a 46-3712 official report, a 47-25336 official report, Reference, such as JP,54-53435,A, a 54-110536 official report, and a 54-119925 official report, an arylamine derivative (a U.S. Pat. No. 3,567,450 description and a 3,180,703 description —) A 3,240,597 description, a 3,658,520 description, A 4,232,103 description, a 4,175,961 description, A 4,012,376 description, JP,49-35702,B, A 39-27577 official report, JP,55-144250,A, a 56-119132 official report, Reference, such as a 56-22437 official report and the West German patent No. 1,110,518 description, An amino permutation chalcone derivative (reference, such as a U.S. Pat. No. 3,526,501 description), An oxazole derivative (thing of disclosure on U.S. Pat. No. 3,257,203 descriptions etc.), A styryl anthracene derivative (reference, such as JP,56-46234,A), full — me — non — a derivative (reference, such as JP,54-110837,A) and a hydrazone derivative (a U.S. Pat. No. 3,717,462 description —) JP,54-59143,A, a 55-52063 official report, a 55-52064 official report, A 55-46760 official report, a 55-85495 official report, a 57-11350 official report, Reference, such as a 57-148749 official report and JP,2-311591,A, a stilbene derivative (JP,61-210363,A and this No. 228451 [ 61 to ] official report —) A 61-14642 official report, a 61-72255 official report, a 62-47646 official report, A 62-36674 official report, a 62-10652 official report, a 62-30255 official report, A 60-93455 official report, a 60-94462 official report, a 60-174749 official report, Reference, silazane derivatives (U.S. Pat. No. 4,950,950 description), such as a 60-175052 official report, The conductive polymer oligomer (especially thiophene oligomer) currently indicated by a polysilane system (JP,2-204996,A), an aniline system copolymer (JP,2-282263,A), and JP,1-211399,A can be mentioned.

[0054] Although the above-mentioned thing can be used as an ingredient of a hole injection and a transporting bed A porphyrin

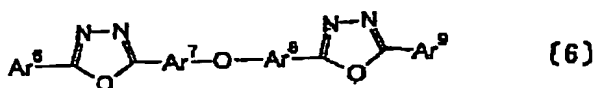
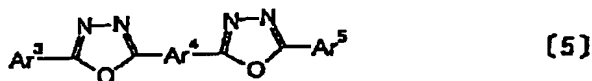
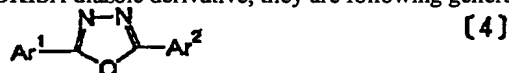


compound (thing of the disclosure to JP,63-2956965,A etc.), an aromatic series tertiary-amine compound and a styryl amine compound (a U.S. Pat. No. 4,127,412 description -) JP,53-27033,A, a 54-58445 official report, a 54-149634 official report, A 54-64299 official report, a 55-79450 official report, a 55-144250 official report, Reference and aromatic series tertiary-amine compounds, such as a 56-119132 official report, a 61-295558 official report, a 61-98353 official report, and a 63-295695 official report, can also be used. moreover - U.S. Pat. No. 5,061,569 - indicating - having - \*\*\*\* - two - a piece - a fused aromatic ring - intramolecular - having - for example, - four - four - ' - a screw (N-(1-naphthyl)-N-phenylamino) - a biphenyl - moreover - JP,4-308688,A - indicating - having - \*\*\*\* - a triphenylamine - a unit - three - a \*\* - a starburst - a mold - connecting - having had - four - four - ' - four - " - tris (N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino) - a triphenylamine - etc. - it can mention . Furthermore, inorganic compounds, such as the p mold Si besides the above-mentioned aromatic series JIMECHIRI DIN system compound shown as an ingredient of a luminous layer and the p mold SiC, can also be used as an ingredient of a hole injection and a transporting bed.

[0055] and - for forming this hole injection and transporting bed - an above-mentioned compound - for example, a vacuum deposition method, a spin coat method, the cast method, and LB - what is necessary is just to thin-film-ize by well-known approaches, such as law In this case, the thickness as a hole injection and a transporting bed is usually 5nm - 5 micrometers, although there is especially no limit. As long as this hole injection and transporting bed contain the aromatic hydrocarbon compound of this invention in the electron hole transport band, it may consist of one layer which consists of one sort of the ingredient mentioned above, or two sorts or more, and may carry out the laminating of the hole injection and the transporting bed which consists of a compound of another kind to said hole injection and transporting bed. Moreover, an organic-semiconductor layer is a layer which helps the hole injection or electron injection to a luminous layer, and what has the conductivity more than 10<sup>-10</sup> S/cm is suitable for it. As an ingredient of such an organic-semiconductor layer, conductive DIN DORIMA, such as conductive oligomer, such as \*\* thiophene oligomer and \*\* arylamine oligomer given in JP,8-193191,A, and \*\* arylamine DIN DORIMA, etc. can be used.

[0056] Next, an electronic injection layer is a layer which helps impregnation of the electron to a luminous layer, and its electron mobility is large, and an adhesion improvement layer is a layer which especially adhesion with cathode becomes from a good ingredient in this electronic injection layer. As an ingredient used for an electronic injection layer, the metal complex of 8-hydroxyquinoline or its derivative is suitable. As an example of the metal complex of the above-mentioned 8-hydroxyquinoline or its derivative, the metal chelate oxy-NOIDO compound containing the chelate of an oxine (generally an eight quinolinol or 8-hydroxyquinoline), for example, tris (eight quinolinol) aluminum, can be used as an electron injection ingredient.

[0057] And as an OKISA diazole derivative, they are following general formula [4]- [6] and [Formula 53].

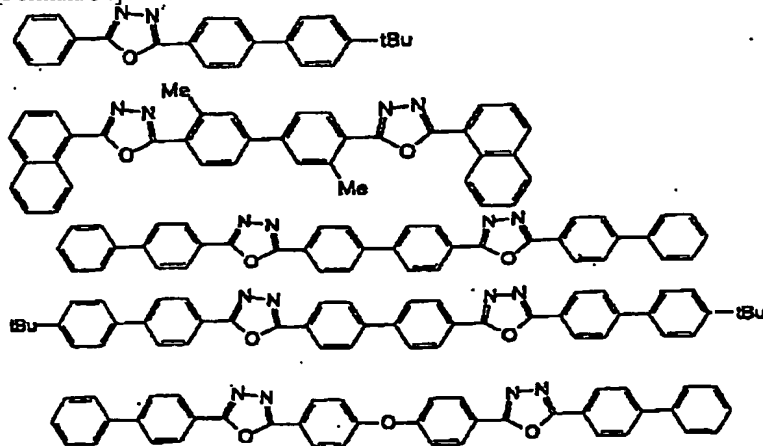


Among the [above-mentioned type, Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>5</sup>, and Ar<sup>6</sup> and Ar<sup>9</sup> show respectively the aryl group which is not permuted [ a permutation or ] independently, and even if mutually the same respectively, they may differ. Moreover, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>7</sup>, and Ar<sup>8</sup> The arylene radical which is not permuted [ a permutation or ] is shown independently respectively, and even if respectively the same, you may differ. ] It comes out and the electron transport compound expressed is mentioned.

[0058] As an aryl group in these general formula [4]- [6], a phenyl group, a biphenyl radical, an anthranil, a peri RENIRU radical, and a pyrenyl radical are mentioned. Moreover, as an arylene radical, a phenylene group, a naphthylene radical, a biphenylene radical, an anthra NIREN radical, a peri RENIREN radical, a pyrenylene radical, etc. are mentioned. And as a substituent to these, the alkyl group of carbon numbers 1-10, the alkoxy group of carbon numbers 1-10, or a cyano group is mentioned. What has a thin film plasticity good [ this electron transport compound ] is used preferably.

[0059] And the following can be mentioned as an example of these electron transport nature compound.

[Formula 54]



[0060] Next, what uses the small (4eV or less) metal, the alloy, the electrical conductivity compounds, and such mixture of a work function as electrode material as cathode is used. As an example of such electrode material, a sodium and sodium-potassium alloy, magnesium, a lithium, magnesium and a silver alloy, aluminum/aluminum oxide, an aluminium-lithium alloy, an indium, a rare earth

metal, etc. are mentioned. By making a thin film form by approaches, such as vacuum evaporation and sputtering, this cathode can produce such electrode material. Here, when taking out luminescence from a luminous layer from cathode, as for the permeability to luminescence of cathode, it is desirable to make it larger than 10%. Moreover, below hundreds of ohms /  $\square$  of the sheet resistance as cathode are desirable, and 10nm - 1 micrometer of thickness is usually 50-200nm preferably further. What is necessary is next, to form an electronic injection layer a hole injection layer and if needed an anode plate, a luminous layer, and if needed by an above-mentioned ingredient and an above-mentioned approach, and just to form cathode finally about the approach of producing the organic EL device of this invention. Moreover, an organic EL device is also producible from cathode in order of the above and reverse to an anode plate.

[0061] Hereafter, the example of production of the organic EL device of a configuration of that an anode plate / hole injection layer / luminous layer / electronic injection layer / cathode was prepared one by one on the translucency substrate is explained. First, on a suitable translucency substrate, 1 micrometer or less, the thin film which consists of an anode material is formed by vacuum deposition or the sputtering method, and let it be an anode plate so that you may become the thickness of the range of 10-200nm preferably. Next, a hole injection layer is formed on this anode plate. formation of a hole injection layer was mentioned above -- as -- a vacuum deposition method, a spin coat method, the cast method, and LB -- although it can carry out by approaches, such as law, it is desirable to form with a vacuum deposition method from the point of the homogeneous film being easy to be obtained and being hard to generate a pinhole. Although the vacuum evaporation condition changes with the crystal structures, recombination structures, etc. of the compound (ingredient of a hole injection layer) to be used, and the hole injection layer made into the object when forming a hole injection layer with a vacuum deposition method, it is desirable to choose suitably generally in the source temperature of vacuum evaporation of 50-450 degrees C, a degree of vacuum  $10^{-7}$  -  $10^{-3}$  torr, the evaporation rate of 0.01-50nm/second, the substrate temperature of -50-300 degrees C, and the range of 5nm - 5 micrometers of thickness.

[0062] Next, a luminous layer is prepared on this hole injection layer. Although formation of this luminous layer can also be formed by thin-film-izing organic luminescent material using a desired organic luminescent material by approaches, such as a vacuum deposition method, sputtering, a spin coat method, and the cast method, it is desirable to form with a vacuum deposition method from the point of the homogeneous film being easy to be obtained and being hard to generate a pinhole. Although the vacuum evaporation condition changes with compounds to be used when forming a luminous layer with a vacuum deposition method, generally it can choose from the same condition range as formation of a hole injection layer. Next, an electronic injection layer is formed on this luminous layer. Also in this case, it is desirable to form with a vacuum deposition method from the need of obtaining the homogeneous film, like a hole injection layer and a luminous layer. Vacuum evaporation conditions can be chosen from the same condition range as a hole injection layer and a luminous layer. And the laminating of the cathode can be carried out to the last, and an organic EL device can be obtained. Cathode consists of metals and can use vacuum deposition and sputtering. However, in order to protect the organic layer of a substrate from the breakage at the time of film production, a vacuum deposition method is desirable.

[0063] Production of the above organic EL device is one vacuum suction, and it is desirable to produce from an anode plate to cathode consistently. Luminescence can be observed, if an anode plate is made into +, cathode is made into the polarity of - and the electrical potential difference of 5-40V is impressed, when impressing direct current voltage to this organic EL device. Moreover, even if it impresses an electrical potential difference with the polarity of reverse, a current does not flow, and luminescence is not produced at all. Furthermore, uniform luminescence is observed, only when alternating voltage is impressed, an anode plate becomes + and cathode becomes the polarity of -. In this case, the wave of the alternating current to impress is arbitrary and good. Thus, the organic compound layer is formed, using concentration of the impurity which consists of a halogen content compound of the organic compounds used in order to form each organic compound layer in the organic EL device constituted preferably contained in this about two or more organic compounds at least one as less than 1000 ppm. Concentration of the impurity which consists of a halogen content compound contained in all organic compound layers more preferably is set to less than 1000 ppm.

[0064] Thus, as a purification method for obtaining the organic compound of a high grade, there is especially no constraint and it can be performed combining these approaches, such as a sublimation purification method, the recrystallizing method, the reprecipitating method, a zone melting method, a column purification method, and an adsorption process. In purification of the above-mentioned organic compound, it is desirable to be based on the recrystallizing method also in these purification methods. Moreover, it is desirable to be based on a sublimation purification method also in the above-mentioned organic compound in the compound which has sublimability. In sublimation purification, it is more desirable than the temperature which the object compound sublimates to adopt the approach of maintaining a sublimation boat at low temperature and removing the impurity to sublimate beforehand. Moreover, it is desirable to give a temperature gradient to the part which collects sublimate and to make it sublimate distribute to an impurity and the specified substance. The above sublimation purification is the purification which separates an impurity, and can be applied to this invention.

[0065] Furthermore, in the molecule which has the structure where the organic compound is connected directly [ an oxygen atom and a nitrogen atom ] or indirectly to the principal chain of the carbon which has pi conjugate, and the so-called chelate complex compound, refining according to a sublimation purification method is suitable. There are the stirring method and a swing method in this sublimation purification method. The stirring method equips with an impeller at the head of the agitator by which (A) vacuum seal was carried out. Among these, by human power or mechanical power With the mechanical stirring method for direct-destroying, pulverizing the husks formed of condensation of an organic compound, and decreasing generation of husks by continuation of subsequent stirring, and the organic compound which carries out (B) sublimation purification By making a magnetic bar exist and rotating this magnetic bar at the rotational frequency of arbitration using an external rolling mechanism It can direct-destroy, the husks of an organic compound can be pulverized, and husks can be further twisted to the approach of pulverizing [ which pulverizes and direct-destroys ] the magnetic stirring method for decreasing generation of husks by continuation of subsequent stirring, and by dropping metal balls, such as the (C) iron ball, on the husks of an organic compound.

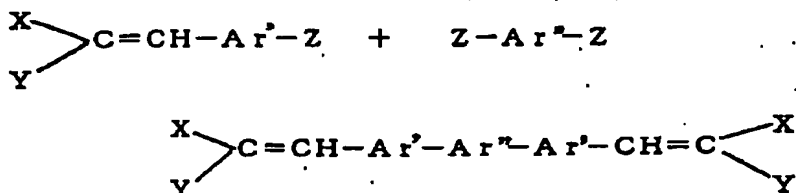
[0066] Moreover, about the above-mentioned swing method, attach a sonicator to the exterior of the container into which the organic compound which carries out (a) sublimation purification was put, and a supersonic wave is irradiated from the exterior. The direct swing method which destroys and pulverizes the husks of an organic compound may be adopted by giving a direct oscillation to this container by human power by attaching a vibration generator to the exterior of the supersonic vibration technique which destroys and pulverizes the husks of an organic compound, and the container into which the organic compound which carries out (b) sublimation purification was put. Thus, the organic compound which decreased in number the concentration of the impurity which consists of a halogen content compound for forming each organic compound layer of an organic EL device to less than 1000 ppm is used as a formation ingredient of at least one layer of the organic compound layers.

[0067] As an impurity contained into the organic compound ingredient for forming an organic compound layer here Usually, the impurity originating in the source material at the time of manufacturing this organic compound, the intermediate field generated on the way of that production process, or a precursor (there is also a compound which holds a reactant functional group in these intermediate

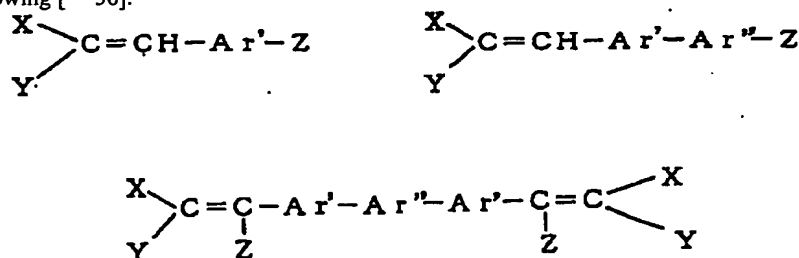
fields or a precursor especially.) Further, in case a halogenated compound is used, the unreacted object of intermediate field remains, or the impurity resulting from the halogen part which cannot react remaining exists. In addition, in the process which manufactures this organic compound, in case the solvent of a halogen system is used, depending on what halogens, such as chlorine, added to the olefin part etc., and a reaction condition, a carrier beam organic compound may contain oxidation to the object compound.

[0068] Thus, although various compounds existed in the impurity contained into the organic compound ingredient immediately after compounding, it was newly found out by this invention persons that the halogenated compound is the big factor of attenuation of the luminescence brightness of an organic EL device or lowering of a luminescence life also in these. There are many compounds which have a halogen atom as a reactant functional group of the above-mentioned impurity, and these are because it works as a trap of the electron hole and electron which have moved from each electrode. Therefore, as an impurity contained into an organic compound ingredient, the threshold limit value about a halogenated compound was 500 ppm, and when the organic compound stratification ingredient of the halogenated compound concentration exceeding this was used, it was found out that a possibility of causing attenuation of the luminescence brightness of an organic EL device and lowering of a luminescence life becomes large.

[0069] Next, it sets to composition of a styryl system compound, and is still more specifically about the impurity contained into the organic compound ingredient such immediately after compounding following [\*\* 55].

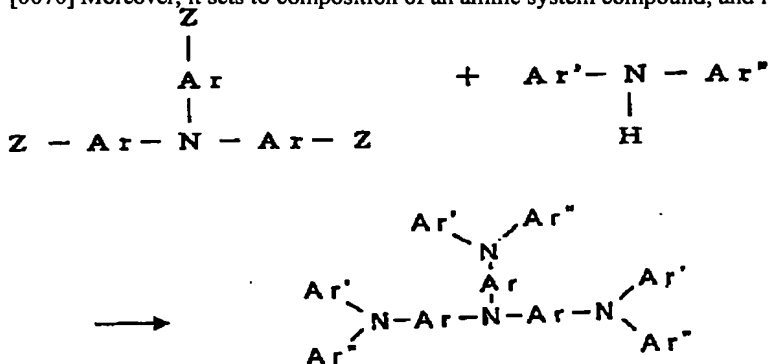


Each of Ar', Ar'', and X and Y show an aryl group among [type. Moreover, Z shows a halogen. ] As an impurity in \*\*\*\*\*, it is following [\*\* 56].

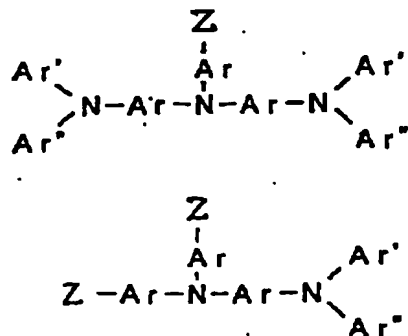


Each of Ar', Ar'', and X and Y show an aryl group among [type. Moreover, Z shows a halogen. ] It comes out and the halogenated compound expressed is contained in the organic compound ingredient made into the object.

[0070] Moreover, it sets to composition of an amine system compound, and is following [\*\* 57].



Each of Ar(s), Ar', and Ar'' shows an aryl group among [type. Moreover, Z shows a halogen. ] As an impurity in \*\*\*\*\*, it is following [\*\* 58].

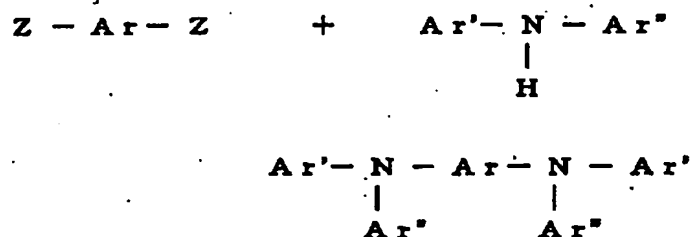


Each of Ar(s), Ar', and Ar'' shows an aryl group among [type. Moreover, Z shows a halogen. ] It comes out and the halogenated

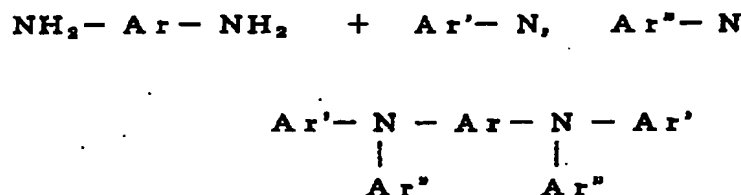
compound expressed and the amine oxide are contained in the organic compound ingredient made into the object. These are examples of intermediate field or a precursor.

[0071] Furthermore, an amine system compound is compounded by the following reactions and the impurity mentioned later generates it by them.

[Formula 59]

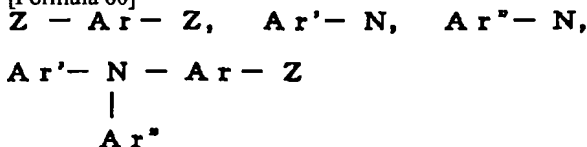


又は



Although an impurity is as follows at this time, these may be contained as intermediate field or a precursor.

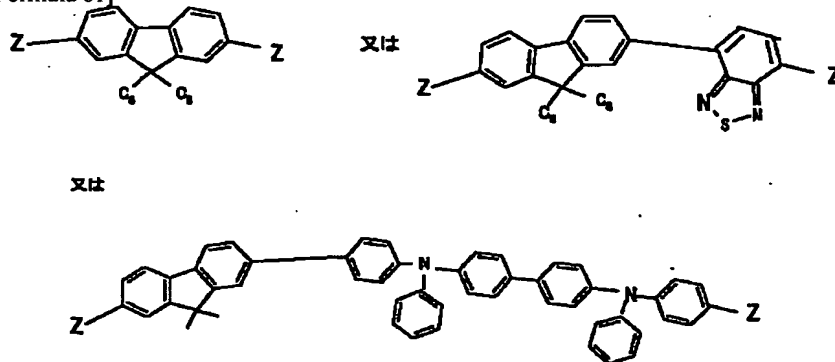
[Formula 60]



Each of Ar(s), Ar', and Ar'' shows an aryl group among [type. Moreover, Z shows a halogen. ]

[0072] In the case of the poly fluorene compound, the following generate as an impurity.

[Formula 61]



[式中、Zは、ハロゲンを示す。]

Z shows a halogen among [type. ]

[0073] Also in case various organic compounds are compounded using other reaction approaches, less than 1000 ppm of 0 ppm or more of halogen content compounds which are the intermediate field generated on the way of the impurity which consists of a halogen content compound originating in a source material, or a production process, precursors, these intermediate fields, or a precursor, and hold reactant functional groups (for example, the amino group besides a halogen, a hydroxy group, a carboxyl group, etc.) are made to be contained as an impurity. In case the quantum of the impurity contained next into the organic compound ingredient after refining according to the above-mentioned various purification methods is carried out, the assay of these organic compounds adopts the approach of selecting the organic compound stratification ingredient of the high impurity concentration of under a predetermined value by the high-performance-chromatography method by the approach of this invention, although various approaches are learned. In the organic compound stratification ingredient used for the organic EL device of this invention, when based on a high-performance-chromatography method, it compares with other approaches, quick and precision are good, and it is because the suitable ingredient for formation of an organic compound layer can be selected.

[0074] In this high-performance-chromatography method, since high pressure pumping (pressure; 350-500kg/cm<sup>2</sup>) is used for delivery of a mobile phase and the liquid is sent, a quantum with it is possible. [ short therefore separation time amount and ] [ quick ] Moreover, since the bulking agent used here has a particle size of all porous particles as small as 5-10micro and surface area is large, it excels in the separation engine performance. And since it is connectable with a high sensitive detector, high analysis of precision is possible for a detector. Furthermore, since the amount of steady flow is obtained, it excels in repeatability. About the bulking agent and separation mode in this high-performance-chromatography method, a typical thing is shown in the 1st table.

[0075]  
[A table 1]

第 1 表

分離モード	分離機能	主な充填剤
分配クロマトグラフ法	溶解度	化学結合型シリカゲル ポリマーゲル、カーボン 化学結合型多孔質ガラス
吸着クロマトグラフ法	吸着力	シリカゲル、アルミナ 多孔質ガラス、カーボン
イオン交換クロマトグラフ法	イオン交換性	イオン交換性ポリスチレンゲル イオン交換性化学結合型シリカゲル イオン交換性親水性ポリマーゲル
サイズ排除クロマトグラフ法	分子サイズ	ポリスチレンゲル 親水性ポリマーゲル 化学結合型シリカゲル
アフィニティークロマトグラフ法	生化学的親和性	リガンド結合型親水性ポリマー リガンド結合型シリカゲル

[0076] By the high-performance-chromatography method, although separation mode changes with combination of a stationary phase and a mobile phase, it can be chosen as arbitration. If the opposite phase chromatography using ODS (octadecyl radical chemical bond mold silica) classified into the chemically bonded silica gel of partition chromatography is used in case the quantum of the impurity in said organic compound stratification ingredient is performed in the approach of this invention, the separation engine performance is good. Also among the bulking agents in a high-performance-chromatography method, this ODS bulking agent is typical and fits the wide range compound group. And as a solvent in the case of this opposite phase chromatography, although polar solvents, such as a methanol and an acetonitrile, and the mixed solvent of these solvents and water can be used, especially a desirable solvent is an acetonitrile.

[0077] Moreover, detection of high sensitivity is possible, without the effect of temperature, or it being [ the stability of the base line ] better to use an ultraviolet absorptiometer (UV), and being influenced of the rate of flow as a detector used in this high-performance-chromatography method, although the thing of arbitration, such as an ultraviolet absorptiometer (UV) and a differential refractometer (RI), can be used. Therefore, the bulking agent in the case of being based on this high-performance-chromatography method and the combination of a solvent and a detector have the optimal combination which analyzes by the opposite phase chromatography using the acetonitrile as a solvent, and uses an ultraviolet absorptiometer (UV) as a detector, using ODS as a bulking agent. Although the organic compound stratification ingredient of the above-mentioned organic EL device is satisfactory here when it dissolves in the acetonitrile of a solvent, in a poorly soluble case, at this After making it dissolve with the solvent which dissolves this organic compound stratification ingredient first, it reprecipitates by adding the mixed solvent of a poor solvent, for example, a methanol, or a methanol, and water. After separating insoluble matter, a solvent is distilled off thoroughly [ in an evaporator ] and analysis of a poorly soluble organic compound stratification ingredient is attained at an acetonitrile by making into an inspection sample what added the acetonitrile to this and was dissolved in it.

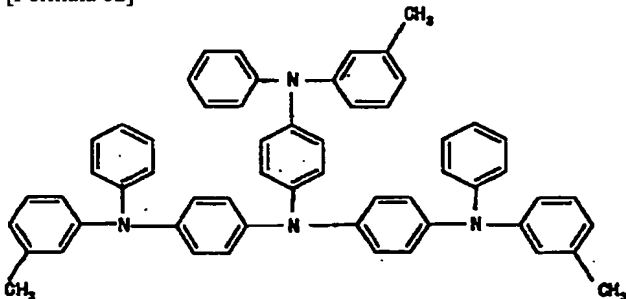
[0078]

[Example] Below, an example explains this invention to a detail further.

[The example 1 of manufacture] (manufacture of a hole-injection ingredient)

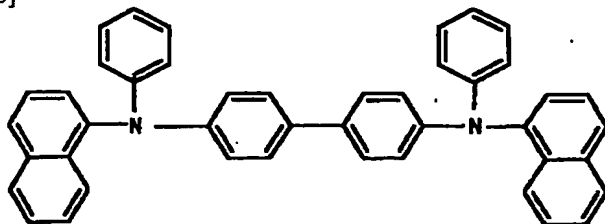
As a hole-injection ingredient, 4 and 4' which are shown below, and a 4"-tris-[N-(m-tolyl)-N-phenylamino] triphenylamine (it is hereafter called MTDATA for short) were manufactured.

[Formula 62]



[0079] the three-neck flask of 300ml of content volume — 4, 4', and 4" — after adding - triiodo triphenylamine 1.0g, N-(3-tolyl)-N-phenylamine (Aldrich make) 1.0g, 3g of anhydrous potassium carbonate, and 1.0g of copper powder, 200ml of dimethyl sulfoxide was added to this, and it dissolved in it, and was made to react to the bottom of 8-hour stirring in 200 degrees C Reaction mixture was filtered after reaction termination and the methylene chloride extracted the mother liquor. And the solvent was distilled off by the rotary evaporator, toluene was refined as an expansion solvent by the column chromatography filled up with silica gel for residue, and 0.3g of light yellow powder was obtained. Hereafter, this is referred to as un-refining [ MTDATA ]. When it analyzed this un-refining [ MTDATA ] by the high-performance-chromatography method, the impurity with which halogens, such as N-(3-tolyl)-N-phenylamine, a triiodo triphenylamine derivative, a diiodo triphenylamine derivative, and a mono-iodine triphenylamine derivative, remained, and the oxide of an amine were detected as an impurity. Also in what is being mixed by the concentration of 1000-10000 ppm, a certain thing became clear in these impurities. 0.24g light yellow powder was obtained by next carrying out sublimation purification of this un-refining [ MTDATA ] on condition that the boat temperature of 390 degrees C, and 10-6torr that an impurity should be separated. Hereafter, this is called sublimation MTDATA. When this sublimation MTDATA was analyzed by the high-

performance-chromatography method, it became clear that each of each above-mentioned impurities was less than 1000 ppm. [0080] [The example 2 of manufacture] (manufacture of an electron hole transport ingredient) N and N' which are shown below as an electron hole transport ingredient - G (naphthyl-1-IRU)-N and N' - diphenyl -4 and 4' - benzidine (it is hereafter called NPD for short - )) It manufactured. [Formula 63]

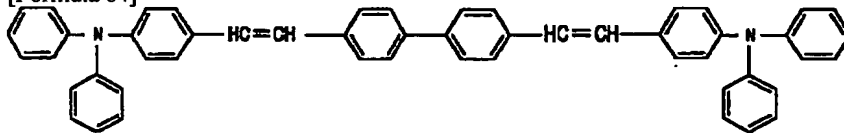


[0081] the three-neck flask of 300ml of content volume -- 1-iodine naphthalene (made in [ shrine ] formation [ Tokyo ]) 2.0g, and N and N' - diphenyl benzidine (Aldrich make) 1.0g, 3g of anhydrous potassium carbonate, and 1.0g of copper powder -- adding -- further -- 200ml of dimethyl sulfoxide -- in addition, it was made to dissolve in this and was made to react to the bottom of 8-hour stirring in 200 degrees C Reaction mixture was filtered after reaction termination and the methylene chloride extracted the mother liquor. And the solvent was distilled off by the rotary evaporator, toluene was refined as an expansion solvent by the column chromatography filled up with silica gel for residue, and 0.37g of light yellow powder was obtained. Hereafter, this is referred to as un-refining [ NPD ]. When it analyzed this un-refining [ NPD ] by the high-performance-chromatography method, a halogen raw material impurity like 1-iodine naphthalene and the oxide of N-(naphthyl-1-IRU)-N, N'-diphenyl -4, a 4'-benzidine, and an amine were detected as an impurity, and it became clear that there were some these impurities currently mixed by the concentration of 1000-10000 ppm. 0.31g light yellow powder was obtained by carrying out sublimation purification of this un-refining [ NPD ] in the boat temperature of 320 degrees C, and the conditions of 10-6torr that an impurity should be separated. Hereafter, this is called sublimation NPD. When this sublimation NPD was analyzed by the high-performance-chromatography method, it became clear that each above-mentioned impurity was less than 1000 ppm.

[0082] [The example 3 of manufacture] (manufacture of a dopant)

As a doping ingredient, 4 and 4' bis[ - ] [2-{4-(N and N-diphenylamino) phenyl} vinyl] biphenyl (it is hereafter called DPAVBi for short.) shown below was manufactured.

[Formula 64]

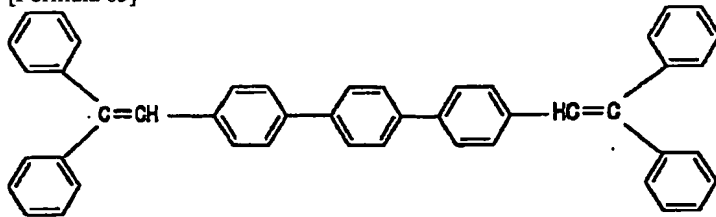


[0083] 1.9g [ of biphenyl phosphonate ], N, and N-diphenyl-4-amino benzaldehyde 3.0g is added, further, 50ml of dimethyl sulfoxide was added to the three-neck flask of 200ml of content volume, and this was dissolved in it. Subsequently, potassium-t-butoxide (Kanto chemistry company make) 1.0g was added small quantity every in the state of powder, stirring this with a magnetic stirrer at a room temperature under an argon gas ambient atmosphere. Reaction mixture presented red black promptly, faded soon, and became an ochreous sludge in greenish yellow and the back. Next, this reaction mixture is set to a room temperature, and it is 3. Time amount stirring was carried out. After adding 50ml of methanol water solutions gradually 80% of the weight after leaving this at a room temperature overnight, the generated yellow precipitate was separated and 2.8g of yellow powder was obtained from repeating washing after that. 1.6g of yellow powder was obtained by carrying out silica gel column purification of the yellow powder obtained here, using toluene as an expansion solvent, repeating recrystallization with toluene and performing it further. Thus, as an impurity, when analyzed by the high-performance-chromatography method about the obtained compound, although the 4-(N, N diphenyl)-4'-(p-tolyl) stilbene and the oxide of an amine were detected, each of the concentration was less than 1000 ppm.

[0084] [The example 4 of manufacture] (manufacture of luminescent material)

As a luminescent material, 4 shown below and 4"-bis(2 and 2-diphenyl vinyl)-p-terphenyl (it is hereafter called DPVTP for short.) were manufactured.

[Formula 65]



[0085] In 120-130 degrees C, heating stirring of diphenyl bromomethane 200g and the phosphite triethyl 146g was carried out for 8 hours. It cooled after the reaction, 500ml of n-hexanes performed the decantation, the solvent was distilled off, and 284g of yellow liquids was obtained. Next, 284g of obtained phosphonate and p-BUROMO benzaldehyde 182g were dissolved in 1l. of dimethyl sulfoxide, and potassium-t-butoxide 113g was added in the room temperature in several steps. Then, the reactant was supplied to 3.5l. water after 8-hour stirring at the room temperature, and 1l. of chloroform extracted 3 times. By carrying out silica gel column purification of this further, 206g (62% of yield) of white powder was obtained. 20g of this BUROMO object was dissolved in 50ml (Wako Pure Chem make) of anhydrous tetrahydrofurans, and this was dropped in 50 degrees C - 60 degrees C into 65ml of tetrahydrofurans containing magnesium 1.2g. The reactant was flowed back after dropping termination for 1 hour, and the Grignard reagent was prepared. Next, 1.8ml and 200ml of tetrahydrofurans were put into the three-neck flask of 300ml of content volume for 1 and 4-dibromo benzene 4.0g, bis-triphenyl phosphine palladium 0.6g, and a diisobutyl-aluminum-hydroxide hydride. Subsequently,

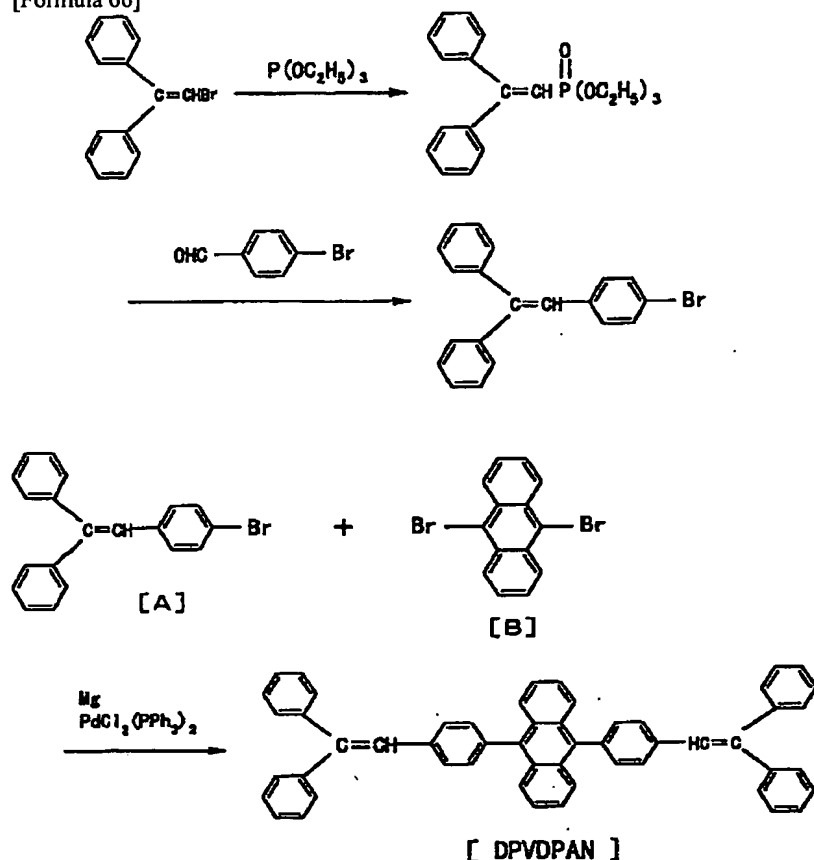
the above-mentioned Grignard reagent was dropped over 30 minutes, maintaining this at the internal temperature of 50-60 degrees C under an argon gas ambient atmosphere. The reactant was stirred after dropping termination for 8 hours. And the reactant was supplied to 3 convention hydrochloric-acid water solution after radiationnal cooling. The generated precipitate was rinsed, and the methylene chloride was used and refined to the expansion solvent after desiccation using the silica gel column. 3.0g of white powder was obtained. This is referred to as un-refining [ DPVTP ].

[0086] When it analyzed this un-refining [ DPVTP ] by the high speed liquid chromatography method, a halogen dross inclusion of a raw material like a diphenyl vinyl bromobenzene and the halogen dross inclusion (intermediate field) to which only one side like a diphenyl vinyl-p-BUOMO biphenyl reacted were detected as an impurity. It became clear that there were some these impurities currently mixed by the concentration of 1000-10000 ppm. The pale yellowish-white color powder end of 2.0g was obtained by next carrying out sublimation purification of this un-refining [ DPVTP ] on condition that the boat temperature of 330 degrees C, and 10-6torr that an impurity should be separated. Hereafter, this is called sublimation DPVTP. When this sublimation DPVTP was analyzed by the high-performance-chromatography method, it became clear that each above-mentioned impurity was less than 1000 ppm.

[0087] [The example 5 of manufacture] (manufacture of luminescent material)

As a luminescent material, 9 and a 10-bis(4-(2 and 2-diphenyl vinyl) phenyl) anthracene (it is hereafter called DPVDPAN for short.) were manufactured in the synthetic scheme shown below.

[Formula 66]

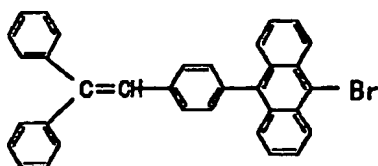


[0088] In 120-130 degrees C, heating stirring of diphenyl bromomethane 200g (0.8 mols) and the phosphite triethyl 146g (one mol) was carried out for 8 hours. It cooled after the reaction, 500ml of n-hexanes performed the decantation, the solvent was distilled off, and 284g of yellow liquids was obtained. Next, 284g of phosphonate and p-BUOMO benzaldehyde 182g (0.9 mols) were dissolved in 1l. of dimethyl sulfoxide, and potassium-t-butoxide 113g was added in the room temperature in several steps. Then, the reactant was supplied to 3.5l. water after 8-hour stirring at the room temperature, and 1l. of chloroform extracted 3 times. By carrying out silica gel column purification of this further, 206g (62% of yield) of white powder was obtained. Subsequently, the 1000ml solution of the [above-mentioned A] 149.7g (446.39mmol, x3.0eq) tetrahydrofurans was first warmed at 1 / 5 \*\*\*\*\*, and 50 degrees C - 60 degrees C the bottom of an argon air current, and among the magnesium 16.3g (669.58mmol, x4.5eq) 500ml dispersion liquid of tetrahydrofurans. The remainder was required for 1 hour and dropped. It was made to react at 60 degrees C - 65 degrees C after dropping termination for 5 hours (\*\*).

[0089] During the reaction of the above-mentioned \*\*, separately, the bottom of an argon air current, among 9 and the 1000ml solution of 10-dibromo [anthracene B] 50.5g (148.80mmol) tetrahydrofurans, and after adding  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  4.2g (5.95mmol, x0.04eq), 14.9ml (the inside of toluene and 1.0 mols/(l.)) (14.88mmol, x0.1eq) of hydrogenation isobutyl aluminum was added. Then, after reacting at 50 degrees C - 55 degrees C for 4 hours, for 20 minutes was required here and the above-mentioned reaction mixture was dropped at it. It was made to react at 65 degrees C after dropping termination for 18 hours (\*\*). Filtration under reduced pressure was performed at about 60 degrees C, and sequential washing of 500ml of tetrahydrofurans and the 100ml of the acetones was carried out in 2 times. The crystal which \*\*\*\*(ed) obtained the yellowish-white color crystal with recrystallization after the heating dissolution in 14000ml of dimethyl sulfoxide. Yield was 71.0g and yield was 68.7%. When it analyzed this un-refining [ DPVDPAN ] by the high-performance-chromatography method, the halogen dross inclusion to which only one side which is expressed with the above-mentioned compound [A] which is intermediate field, and a degree type as an impurity reacted was detected.

[0090]

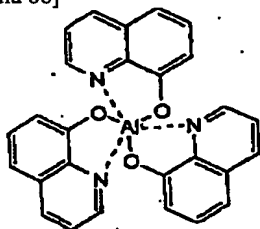
[Formula 67]



It became clear that there were some these impurities currently mixed by the concentration of 10000-20000 ppm. The end of pale yellowish-white color powder was obtained by next carrying out sublimation purification of this un-refining [ DPVDPAN ] that an impurity should be separated on condition that the boat temperature of 380 degrees C, and 10-6torr. Hereafter, this is called sublimation DPVDPAN. When this sublimation DPVDPAN was analyzed by the high-performance-chromatography method, it became clear that each above-mentioned impurity was less than 500 ppm.

[0091] [Example 1] What formed the ITO (indium tin oxide) electrode in thickness of 100nm was used on the glass substrate of 25mmx75mmx1.1mm size as a transpance support substrate. After cleaning this substrate ultrasonically for 5 minutes in isopropyl alcohol, pure water washed for 5 minutes and, finally it cleaned ultrasonically for 5 minutes by isopropyl alcohol again. Next, this transpance support substrate was fixed to the substrate electrode holder of a vacuum evaporator (product made from a Japanese vacuum technology). On the resistance heating boat which the resistance heating boat made from two or more molybdenum has been arranged, and became independent to this vacuum evaporatono equipment, respectively, moreover, as a hole-injection ingredient Said sublimation NPD as 200mg and an electron hole transport ingredient for said sublimation MTDATA as 200mg and a luminescent material It is the following tris (8-hydroxy quinolinol) (it is hereafter called ALQ for short.) considering said DPAVB<sub>i</sub> as 200mg and an electronic transport ingredient considering said sublimation DPVTP as 200mg and a doping ingredient. 200mg was put in and these were made into the organic compound for vacuum evaporatono.

[Formula 68]



[0092] Subsequently, after decompressing the inside of a vacuum chamber to 1x10<sup>-6</sup>torr, it energized on said heating boat containing MTDATA, and heated to 360 degrees C, and the hole injection layer which vapor-deposits on a transpance support substrate with the evaporation rate of 0.1-0.3nm/second, and consists of 60nm MTDATA was formed. Next, it energized on said heating boat containing NPD, and heated to 260 degrees C, and electron hole \*\*\*\*\* which consists of NPD of 20nm of thickness was prepared on the hole injection layer with the evaporation rate of 0.1-0.3nm/second. It pulled and continued, heating evaporation of the boat containing DPVTP and the boat containing DPAVB<sub>i</sub> was carried out simultaneously, and the laminating vacuum evaporatono of the mixed luminous layer (a mixing ratio is 40:1-fold [ DPVTP:DPAVB<sub>i</sub>= ] quantitative ratio) of 40nm of thickness was carried out. Next, the mask made from drawing and a stainless steel was installed from the vacuum evaporation system, and these were again fixed to the substrate electrode holder. Subsequently, using the alloy base material of lithium concentration pentatomic % which consists of aluminum and a lithium (aluminum-Li) as a vacuum evaporatono ingredient for cathode formation, it vapor-deposited on degree of vacuum 1x10<sup>-6</sup>torr at the time of vacuum evaporatono, and conditions with an evaporation rate of 0.5-1.0nm [ /second ], and the cathode of 150nm of thickness was formed. Thus, when used the ITO electrode the obtained organic EL device, the aluminum-Li alloy electrode was used as cathode, the electrical potential difference of 6V was impressed and the luminescence test was performed, blue homogeneity luminescence was obtained. The initial engine performance is current density 1.2 mA/cm<sup>2</sup> at applied-voltage 6V, They were brightness 100 cd/m<sup>2</sup> and luminous efficiency/[ of 4.2 lumens ] W. Moreover, it is this component Initial brightness 100 cd/m<sup>2</sup> When constant current actuation is carried out in a nitrogen air current, brightness is 50 cd/m<sup>2</sup>. The becoming reduction-by-half life was 5000 hours or more. The configuration and reduction-by-half life of this organic EL device are shown in the 2nd table.

[0093] [Examples 2-7] It considered as a different component configuration in part from the component configuration in an example 1 as shown in the 2nd table using the various organic compounds manufactured in said example of manufacture, and also the organic EL device was manufactured like the example 1, and it evaluated. The configuration and reduction-by-half life of these organic EL devices are shown in the 2nd table.

[0094]

[A table 2]



第 2 表

実施例	正孔注入 材料 (MTDATA)	正孔輸送 材料 (NPD)	ドーパント (DPAVB1)	発光材料 (DPVTP)	電子輸送 材料 (ALQ)	半減寿命 (時間) 初期濃度 100 cd/m <sup>2</sup>
1	昇華品	昇華品	精製品	昇華品	精製品	7 0 0 0
2	昇華品	昇華品	精製品	未精製品	精製品	5 0 0 0
3	昇華品	未精製品	精製品	昇華品	精製品	6 0 0 0
4	未精製品	昇華品	精製品	昇華品	精製品	4 0 0 0
5	未精製品	未精製品	精製品	昇華品	精製品	3 5 0 0
6	未精製品	昇華品	精製品	未精製品	精製品	3 5 0 0
7	昇華品	未精製品	精製品	未精製品	精製品	3 0 0 0

[0095]

[Effect of the Invention] Applicable to the display of low-battery actuation with a light weight and a thin shape, luminescence brightness does not decrease the organic EL device of this invention by prolonged actuation, either, and it is excellent in endurance.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-175885

(P2002-175885A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ノート* (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 1 5	C 0 9 K 11/06	6 1 5
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2001-304789 (P2001-304789)
(62) 分割の表示	特願2000-593069 (P2000-593069) の 分割
(22) 出願日	平成11年12月22日 (1999. 12. 22)
(31) 優先権主張番号	特願平10-373029
(32) 優先日	平成10年12月28日 (1998. 12. 28)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)

(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(72) 発明者	東 久洋 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(72) 発明者	酒井 俊男 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(72) 発明者	細川 地潮 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
Fターム (参考)	3K007 AB04 AB11 CA01 CB01 DA01 DB03 EB00

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

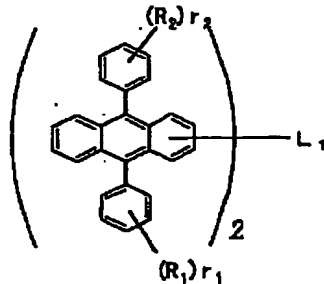
【課題】 軽量・薄型で低電圧駆動のディスプレイに適用可能であり、かつ長期間の駆動によっても発光輝度が減衰することがなく、耐久性に優れている有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 少なくとも一対の電極間に挟持された有機発光層を含む有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも1つの有機化合物層をハロゲン含有化合物からなる不純物の濃度が1000ppm未満の有機化合物材料で形成した有機エレクトロルミネッセンス素子である。

(2)

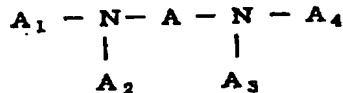
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一対の電極間に挟持された有機発光層を含む有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも1つの有機化合物層をハロゲン含有化合物からなる不純物の濃度が1000ppm未満の有機化合物材料で形成した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機化合物材料がフェニルアントラセン誘導体である有機エレクトロルミネッセンス素子。



(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基又は複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $r_1$ 及び $r_2$ は、それぞれ独立に、0又は1～5の整数を表す。 $r_1$ 及び $r_2$ が、それぞれ独立に、2以上の整数であるとき、 $R_1$ 同士及び $R_2$ 同士は各々同一でも異なるものであってもよく、 $R_1$ 同士及び $R_2$ 同士は結合して環を形成してもよい。 $L_1$ は単結合又はアリーレン基を表し、アリーレン基は、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR-$ （ここで $R$ はアルキル基又はアリール基を表す）が介在するものであってもよい。また、 $R_3$ 及び $R_4$ は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基又は複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $r_3$ 及び $r_4$ は、それぞれ独立に、0又は1～5の整数を表す。 $r_3$ 及び $r_4$ が、それぞれ独立に、2以上の整数であるとき、 $R_3$ 同士及び $R_4$ 同士は各々同一でも異なるものであってもよく、 $R_3$ 同士及び $R_4$ 同士は結合して環を形成してもよい。 $L_2$ は単結合又はアリーレン基を表し、アリーレン基は、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR-$ （ここで $R$ はアルキル基又はアリール基を表す）が介在するものであってもよい。）、

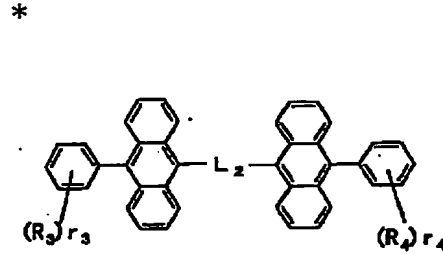
## 【化2】



(式中、 $A_1 \sim A_4$  は、それぞれ独立に、炭素数6～16のアリール基を表す。これらのアリール基は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリーレン基又はアミノ

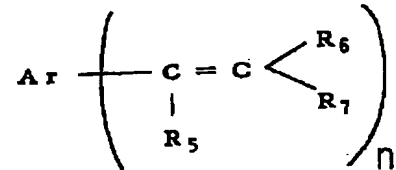
\* 【請求項2】 少なくとも一対の電極間に挟持された有機発光層を含む有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも1つの有機化合物層をハロゲン含有化合物からなる不純物の濃度が1000ppm未満の有機化合物材料で形成した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機化合物材料が、

## 【化1】



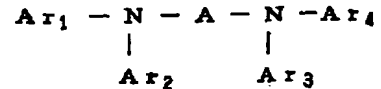
基により置換されていてもよい。また、 $A$ は単結合、アリーレン基又はポリアリーレン基であり、置換されていてもよい。）、

## 【化3】



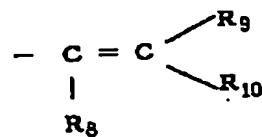
(式中、 $Ar$  は、それぞれ独立にアリーレン基又はポリアリーレン基であり、 $R_5 \sim R_7$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基である。 $n$ は1～6の整数である。）、

## 【化4】



(式中、 $Ar_1 \sim Ar_4$  は、それぞれ独立に、アリール基であり、少なくとも一つは、以下に示すスチリル基で置換されているものである。)

## 【化5】



( $R_8 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル基又はアリール基である。))、及び

## 【化6】

(3)

3



(式中、Ar'、Ar'', X、Yは、それぞれ独立に、アリール基を示す。)の中から選ばれる少なくとも一種類である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 ハロゲン含有化合物からなる不純物の濃度が500ppm未満の有機化合物材料で形成した請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

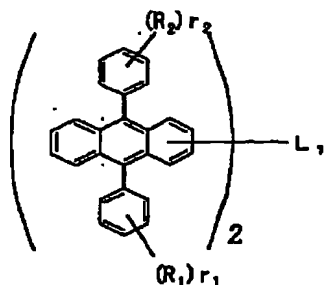
【請求項4】 ハロゲン含有化合物が、ハロゲン化合物である請求項1～3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 有機化合物層を、正孔注入層と有機発光層および電子注入層で構成した請求項1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 有機化合物層を形成する有機化合物材料中の少なくとも一つとして、昇華精製法により精製した有機化合物材料を用いた請求項1～5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 有機化合物層を形成する有機化合物材料中の少なくとも一つとして、再結晶法または再沈精製法、もしくは再結晶法と再沈精製法の併用により精製した有機化合物材料を用いた請求項1～5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 高速液体クロマトグラフィー法により有



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基又は複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r<sub>1</sub>及びr<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、0又は1～5の整数を表す。r<sub>1</sub>及びr<sub>2</sub>が、それぞれ独立に、2以上の整数であるとき、R<sub>1</sub>同士及びR<sub>2</sub>同士は各々同一でも異なるものであってもよく、R<sub>1</sub>同士及びR<sub>2</sub>同士は結合して環を形成してもよい。L<sub>1</sub>は単結合又はアリーレン基を表し、アリーレン基は、アルキレン基、-O-、-S-又は-NR- (ここでRはアルキル基又はアリール基を表す) が介在するものであってもよい。また、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ

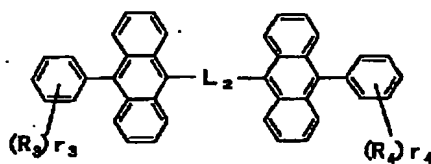
4

\*有機化合物層を形成する有機化合物材料中のハロゲン含有化合物からなる不純物の含有量を定量し、その含有量が1000ppm未満の有機化合物材料を選定して有機化合物層の形成材料に使用する有機エレクトロルミネッセンス素子用の有機化合物材料の選定方法であって、該有機化合物材料がフェニルアントラセン誘導体である有機化合物材料の選定方法。

【請求項9】 有機化合物層を形成する有機化合物材料中の少なくとも一つについて、該有機化合物材料中のハロゲン含有化合物からなる不純物の含有量を定量し、その含有量が1000ppm未満の有機化合物材料を選定して有機化合物層の形成材料に使用する有機エレクトロルミネッセンス素子用の有機化合物材料の選定方法であって、該有機化合物材料がフェニルアントラセン誘導体である有機化合物材料の選定方法。

【請求項10】 高速液体クロマトグラフィー法により有機化合物層を形成する有機化合物材料中のハロゲン含有化合物からなる不純物の含有量を定量し、その含有量が1000ppm未満の有機化合物材料を選定して有機化合物層の形成材料に使用する有機エレクトロルミネッセンス素子用の有機化合物材料の選定方法であって、該有機化合物材料が、

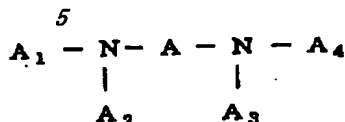
【化7】



基、アミノ基又は複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r<sub>3</sub>及びr<sub>4</sub>は、それぞれ独立に、0又は1～5の整数を表す。r<sub>3</sub>及びr<sub>4</sub>が、それぞれ独立に、2以上の整数であるとき、R<sub>3</sub>同士及びR<sub>4</sub>同士は各々同一でも異なるものであってもよく、R<sub>3</sub>同士及びR<sub>4</sub>同士は結合して環を形成してもよい。L<sub>2</sub>は単結合又はアリーレン基を表し、アリーレン基は、アルキレン基、-O-、-S-又は-NR- (ここでRはアルキル基又はアリール基を表す) が介在するものであってもよい。)

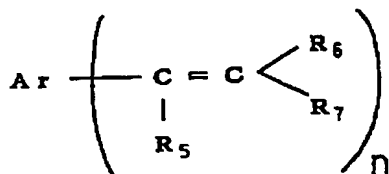
【化8】

(4)



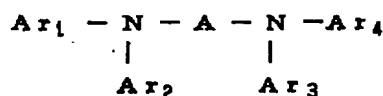
(式中、 $A_1 \sim A_4$  は、それぞれ独立に、炭素数6～16のアリール基を表す。これらのアリール基は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリーレン基又はアミノ基により置換されていてもよい。また、 $A$ は単結合、アリーレン基又はポリアリーレン基であり、置換されていてもよい。)、

【化9】

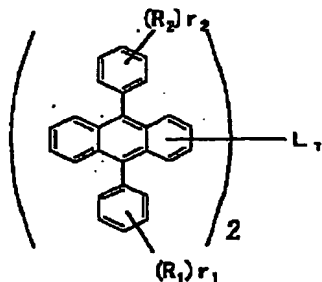


(式中、 $Ar$ は、それぞれ独立に、アリーレン基又はポリアリーレン基であり、 $R_5 \sim R_7$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリーレン基である。 $n$ は1～6の整数である。)、

【化10】



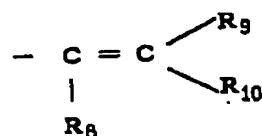
(式中、 $Ar_1 \sim Ar_4$  は、それぞれ独立に、アリーレン \*



(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリーレン基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基又は複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $r_1$ 及び $r_2$ は、それぞれ独立に、0又は1～5の整数を表す。 $r_1$ 及び $r_2$ が、それぞれ独立に、2以上の整数であるとき、 $R_1$ 同士及び $R_2$ 同士は各々同一でも異なるものであってもよく、 $R_1$ 同士及び $R_2$ 同士は結合して環を形成してもよい。 $L_1$ は単結合又はアリーレン基を表し、アリーレン基は、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR-$  (ここで $R$ はアルキル基又はアリーレン基を表す) が介在するものであってもよい。また、 $R_3$ 及び $R_4$ は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリーレン基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基又は複素環基を表し、これらは同一でも異

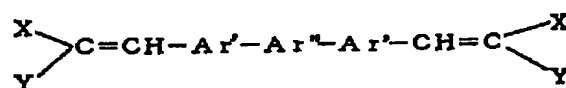
\*基であり、少なくとも一つは、以下に示すスチリル基で置換されているものである。

【化11】



( $R_8 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル基又はアリーレン基である。))、及び

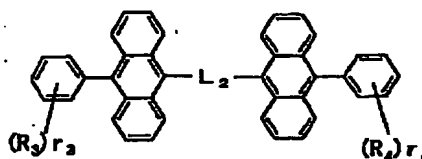
【化12】



(式中、 $Ar'$ 、 $Ar''$ 、 $X$ 、 $Y$ は、それぞれ独立に、アリーレン基を示す。)の中から選ばれる少なくとも一種類である有機化合物材料の選定方法。

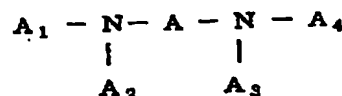
【請求項11】 有機化合物層を形成する有機化合物材料中の少なくとも1つについて、該有機化合物材料中のハロゲン含有化合物からなる不純物の含有量を定量し、その含有量が1000ppm未満の有機化合物材料を選定して有機化合物層の形成材料に使用する有機エレクトロルミネッセンス素子用の有機化合物材料の選定方法であって、該有機化合物材料が、

【化13】



なるものであってもよい。 $r_3$ 及び $r_4$ は、それぞれ独立に、0又は1～5の整数を表す。 $r_3$ 及び $r_4$ が、それぞれ独立に、2以上の整数であるとき、 $R_3$ 同士及び $R_4$ 同士は各々同一でも異なるものであってもよく、 $R_3$ 同士及び $R_4$ 同士は結合して環を形成してもよい。 $L_2$ は単結合又はアリーレン基を表し、アリーレン基は、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR-$  (ここで $R$ はアルキル基又はアリーレン基を表す) が介在するものであってもよい。)、

【化14】

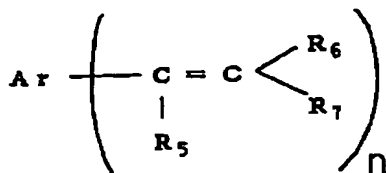


(式中、 $A_1 \sim A_4$  は、それぞれ独立に、炭素数6～16のアリール基を表す。これらのアリール基は、水素原

(5)

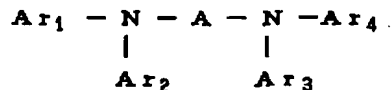
子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基又はアミノ基により置換されていてもよい。また、Aは単結合、アリーレン基又はポリアリーレン基であり、置換されていてもよい。）、

【化15】



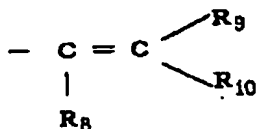
(式中、Arは、それぞれ独立に、アリーレン基又はポリアリーレン基であり、R<sub>5</sub> ~ R<sub>7</sub> は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基である。nは1~6の整数である。)、

【化16】



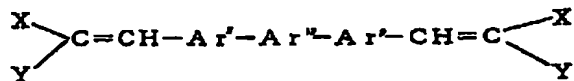
(式中、Ar<sub>1</sub> ~ Ar<sub>4</sub> は、それぞれ独立に、アリール基であり、少なくとも一つは、以下に示すスチリル基で置換されているものである。)

【化17】



(R<sub>8</sub>~R<sub>10</sub>は、それぞれ独立に、水素、アルキル基又はアリール基である。))、及び

【化18】



(式中、Ar', Ar'', X, Yは、それぞれ独立に、アリール基を示す。)の中から選ばれる少なくとも一種類である有機化合物材料の選定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と称することがある）に関する。さらに詳しくは、軽量・薄型で低電圧駆動のディスプレイに適用可能であって、しかも長期間駆動しても発光輝度の減衰が小さく、耐久性に優れた有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】電界発光を利用した有機EL素子は、自己発光であることから視認性が高く、また完全固体素子であるために耐衝撃性に優れているという特徴を有して

8

いる。したがって、薄膜ディスプレイ素子や液晶ディスプレイのバックライト、平面光源などの分野で使用されている。現在実用化されているエレクトロルミネッセンス素子は、分散型エレクトロルミネッセンス素子である。この分散型エレクトロルミネッセンス素子は、数十ボルト、10キロヘルツ以上の交流電圧を必要とするため、その駆動回路が複雑になっている。このようなことから、駆動電圧を10ボルト程度まで低下させることができ、高輝度に発光することのできる有機EL素子が、

近年盛んに研究されている。たとえば、C. W. Tang and S. A. Van Slyke Appl. Phys. Lett., vol. 51, pp. 913~915 (1987) や、特開昭63-264629号公報において、有機薄膜EL素子の構成が、透明電極/正孔注入層/発光層/背面電極の積層型であるものが提案されており、ここで用いられている正孔注入層により効率よく正孔を発光層内に注入することができるようになっている。このような有機EL素子において用いられる発光層は、単層であってもよいのであるが、上記のように、電子輸送性と正孔輸送性とのバランスが良くなったことから、多層に積層することにより、性能の向上が図られていた。ところで、このように積層構造に形成するためには、その製造工程が煩雑になり所要時間も長くなるほか、各層に薄膜性が要求されるなどの制限が多いという問題がある。さらに、近年においては、情報機器などのコンパクト化や携帯型への移行の要請が高まり、これらの駆動電圧のさらなる低電圧化の要望が増大している。そこで、このような軽量化や駆動電圧の低電圧化のために、発光材料や正孔輸送材料などの開発が試みられている。さらに、この有機EL素子における実用上の課題として、長期間の駆動に伴う有機EL素子の発光輝度の減衰を抑制し、実用的に耐え得るものとする技術を確認することである。このような課題については、

「月刊ディスプレイ、9月号、15頁(1995)」や、「応用物理、第66巻、第2号、114~115頁(1997)」において、有機EL素子の構成材料に用いる各種有機化合物の純度が、発光効率や、発光輝度の減衰に強く影響を及ぼす旨の記載がある。しかしながら、有機EL素子に用いられる各種有機化合物の構造・性質等が、有機EL素子の性能に与える影響については未だ明らかではなく、これらを定量的に解明する方法が確立するには至っていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況から、軽量・薄型で低電圧駆動のディスプレイに適用が可能であって、しかも長期間の駆動に伴う発光輝度の減衰が小さく、耐久性に優れた有機EL素子を提供することを目的とするものである。

【0004】

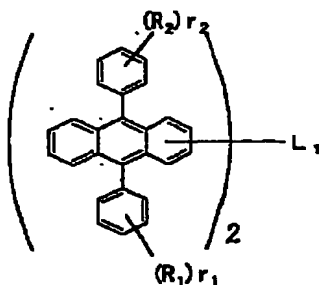
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題

9

を解決するために種々検討を重ねた結果、有機EL素子における少なくとも1つの有機化合物層を、ハロゲン含有化合物からなる不純物濃度が1000ppm未満、0ppm以上の有機化合物材料で構成することにより、その目的を達成しうることを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明の要旨は、下記のとおりである。

(1) 少なくとも一対の電極間に挟持された有機発光層を含む有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも1つの有機化合物層をハロゲン含有化合物からなる不純物の濃度が1000ppm



(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基又は複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $r_1$ 及び $r_2$ は、それぞれ独立に、0又は1～5の整数を表す。 $r_1$ 及び $r_2$ が、それぞれ独立に、2以上の整数であるとき、 $R_1$ 同士及び $R_2$ 同士は各々同一でも異なるものであってもよく、 $R_1$ 同士及び $R_2$ 同士は結合して環を形成してもよい。 $L_1$ は単結合又はアリーレン基を表し、アリーレン基は、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR-$ （ここで $R$ はアルキル基又はアリール基を表す）が介在するものであってもよい。また、 $R_3$ 及び $R_4$ は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基又は複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $r_3$ 及び $r_4$ は、それぞれ独立に、0又は1～5の整数を表す。 $r_3$ 及び $r_4$ が、それぞれ独立に、2以上の整数であるとき、 $R_3$ 同士及び $R_4$ 同士は各々同一でも異なるものであってもよく、 $R_3$ 同士及び $R_4$ 同士は結合して環を形成してもよい。 $L_2$ は単結合又はアリーレン基を表し、アリーレン基は、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR-$ （ここで $R$ はアルキル基又はアリール基を表す）が介在するものであってもよい。）、

【0007】

【化20】

(6)

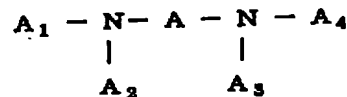
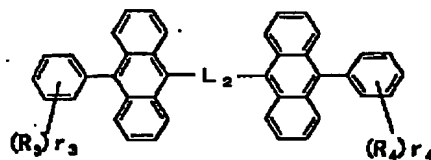
10

\* ppm未満の有機化合物材料で形成した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機化合物材料がフェニルアントラセン誘導体である有機エレクトロルミネッセンス素子。

(2) 少なくとも一対の電極間に挟持された有機発光層を含む有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも1つの有機化合物層をハロゲン含有化合物からなる不純物の濃度が1000ppm未満の有機化合物材料で形成した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機化合物材料が、

【0006】

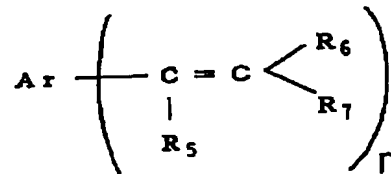
【化19】



(式中、 $A_1 \sim A_4$  は、それぞれ独立に、炭素数6～16のアリール基を表す。これらのアリール基は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリーレン基又はアミノ基により置換されていてもよい。また、 $A$ は単結合、アリーレン基又はポリアリーレン基であり、置換されていてもよい。)、

【0008】

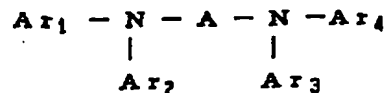
【化21】



(式中、 $Ar$  は、それぞれ独立に、アリーレン基又はポリアリーレン基であり、 $R_5 \sim R_7$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基である。 $n$ は1～6の整数である。)、

【0009】

【化22】

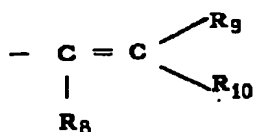


(式中、 $Ar_1 \sim Ar_4$  は、それぞれ独立に、アリーレン基であり、少なくとも一つは、以下に示すスチリル基で

11

置換されているものである。

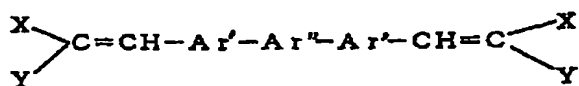
【化23】



(R<sub>8</sub>~R<sub>10</sub>は、それぞれ独立に、水素、アルキル基又はアリール基である。))、及び

【0010】

【化24】



(式中、Ar'、Ar''、X、Yは、それぞれ独立に、アリール基を示す。)の中から選ばれる少なくとも一種類である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0011】(3) ハロゲン含有化合物からなる不純物の濃度が500ppm未満の有機化合物材料で形成した上記(1)又は(2)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(4) ハロゲン含有化合物が、ハロゲン化合物である上記(1)~(3)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(5) 有機化合物層を、正孔注入層と有機発光層および電子注入層で構成した上記(1)~(4)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(6) 有機化合物層を形成する有機化合物材料中の少なくとも一つとして、昇華精製法により精製した有機化合物材料を用いた上記(1)~(5)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(7) 有機化合物層を形成する有機化合物材料中の少なくとも一つとして、再結晶法または再沈精製法、もしくは再結晶法と再沈精製法の併用により精製した有機化合物材料を用いた上記(1)~(5)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(8) 高速液体クロマトグラフィー法により有機化合物層を形成する有機化合物材料中のハロゲン含有化合物からなる不純物の含有量を定量し、その含有量が1000ppm未満の有機化合物材料を選定して有機化合物層の形成材料に使用する有機エレクトロルミネッセンス素子用の有機化合物材料の選定方法であって、該有機化合物材料がフェニルアントラセン誘導体である有機化合物材料の選定方法。

(9) 有機化合物層を形成する有機化合物材料中の少なくとも一つについて、該有機化合物材料中のハロゲン含有化合物からなる不純物の含有量を定量し、その含有量が1000ppm未満の有機化合物材料を選定して有機化合物層の形成材料に使用する有機エレクトロルミネ

(7)

12

ッセンス素子用の有機化合物材料の選定方法であって、該有機化合物材料がフェニルアントラセン誘導体である有機化合物材料の選定方法。

(10) 高速液体クロマトグラフィー法により有機化合物層を形成する有機化合物材料中のハロゲン含有化合物からなる不純物の含有量を定量し、その含有量が1000ppm未満の有機化合物材料を選定して有機化合物層の形成材料に使用する有機エレクトロルミネッセンス素子用の有機化合物材料の選定方法であって、該有機化合物材料が上記(2)に記載の化合物の中から選ばれる少なくとも一種類である有機化合物材料の選定方法。

(11) 有機化合物層を形成する有機化合物材料中の少なくとも一つについて、該有機化合物材料中のハロゲン含有化合物からなる不純物の含有量を定量し、その含有量が1000ppm未満の有機化合物材料を選定して有機化合物層の形成材料に使用する有機エレクトロルミネッセンス素子用の有機化合物材料の選定方法であって、該有機化合物材料が上記(2)に記載の化合物の中から選ばれる少なくとも一種類である有機化合物材料の選定方法。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態につき説明する。本発明は、少なくとも一対の電極間に挟持された有機発光層を含む有機化合物層を有する有機EL素子において、少なくとも一つの有機化合物層を不純物濃度が1000ppm(重量を示すが、容量を示すこともある)未満の有機化合物材料で形成した有機EL素子である。

【0013】本発明の有機EL素子は、少なくとも一対の電極間に有機発光層を含む有機化合物層を挟持させて構成され、その代表的な素子構成としては、下記に示すとおりであるが、これに限定されるものではない。

陽極/発光層/陰極

陽極/正孔注入層/発光層/陰極

陽極/発光層/電子注入層/陰極

陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極

陽極/有機半導体層/発光層/陰極

陽極/有機半導体層/電子障壁層/発光層/陰極

陽極/有機半導体層/発光層/付着改善層/陰極

陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子注入層/陰極

【0014】本発明における有機EL素子は、これら各種の素子構成のいかなる形態であってもよいが、上記の構成としてあるものが好ましく用いられる。そして、前記有機化合物層は、上記構成における陽極と陰極の間に挟持される発光層をはじめとする各層を含み、有機EL素子の有機化合物層を構成するこれら各層の中のいずれか一つの有機化合物層をハロゲン含有化合物からなる不純物濃度が1000ppm未満の有機化合物材料で形成した有機EL素子である。この有機EL素子は、透光



13

性の基板上に作製する。この透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、その透光性については、400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上であるものが望ましく、さらに平滑な基板を用いるのが好ましい。

【0015】このような透光性基板としては、たとえば、ガラス板、合成樹脂板などが好適に用いられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英などで成形された板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリサルフォン樹脂などの板が挙げられる。

【0016】つぎに、上記の陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性材料が挙げられる。この陽極を形成するには、これらの電極物質を、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることができる。この陽極は、上記発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくなるような特性を有していることが望ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω/□以下としてあるものが好ましい。さらに、陽極の膜厚は、材料にもよるが通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選択される。

【0017】そして、本発明の有機EL素子の発光層としては、以下の機能を併せ持つものが好適である。

注入機能；電界印加時に陽極または正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極または電子注入層より電子を注入することができる機能

輸送機能；注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能

発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさには、違いがあってもよく、また正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。有機EL素子の発光材料は主に有機化合物であり、具体的には所望の色調に

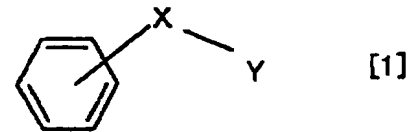
(8)

14

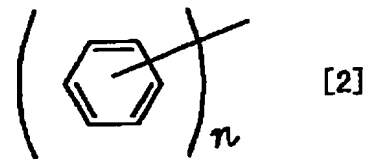
より、次のような化合物が用いられる。

【0018】たとえば、紫外域から紫色の発光を得る場合には、下記の一般式〔1〕で表される化合物が好適に用いられる。

【化25】

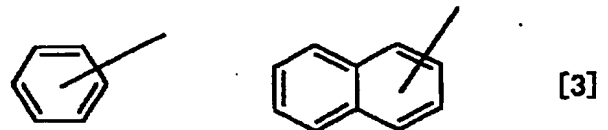


【式中、Xは下記一般式〔2〕、  
【化26】



【式中、nは2～5の整数を示す】で表される基を示し、Yは下記一般式〔3〕で表される基を示す。】

【化27】



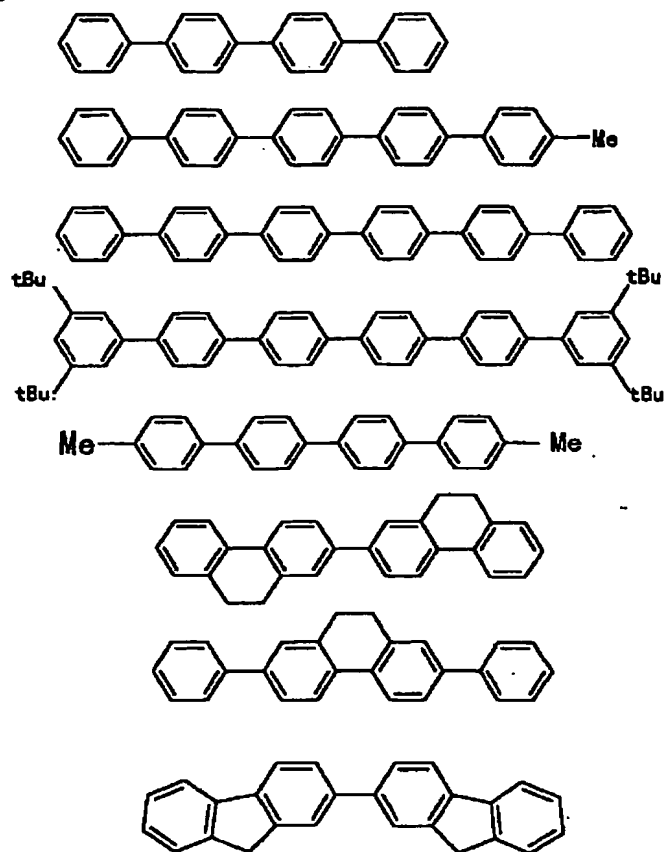
【0019】この一般式〔1〕で表される化合物におけるフェニル基、フェニレン基、ナフチル基には、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、水酸基、スルホニル基、カルボニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基またはジフェニルアミノ基等の単数または複数の置換基を有する化合物を用いてもよい。また、これら置換基が複数ある場合には、それらが互いに結合し、飽和5員環あるいは6員環を形成していてもよい。さらに、この化合物の形態については、フェニル基、フェニレン基、ナフチル基にパラ位で結合したものが、結合性が良く、かつ平滑な蒸着膜が形成し易いことから好ましい。上記一般式〔1〕で表される化合物の具体例を示せば、下記のとおりである。

【0020】

【化28】

(9)

15



16

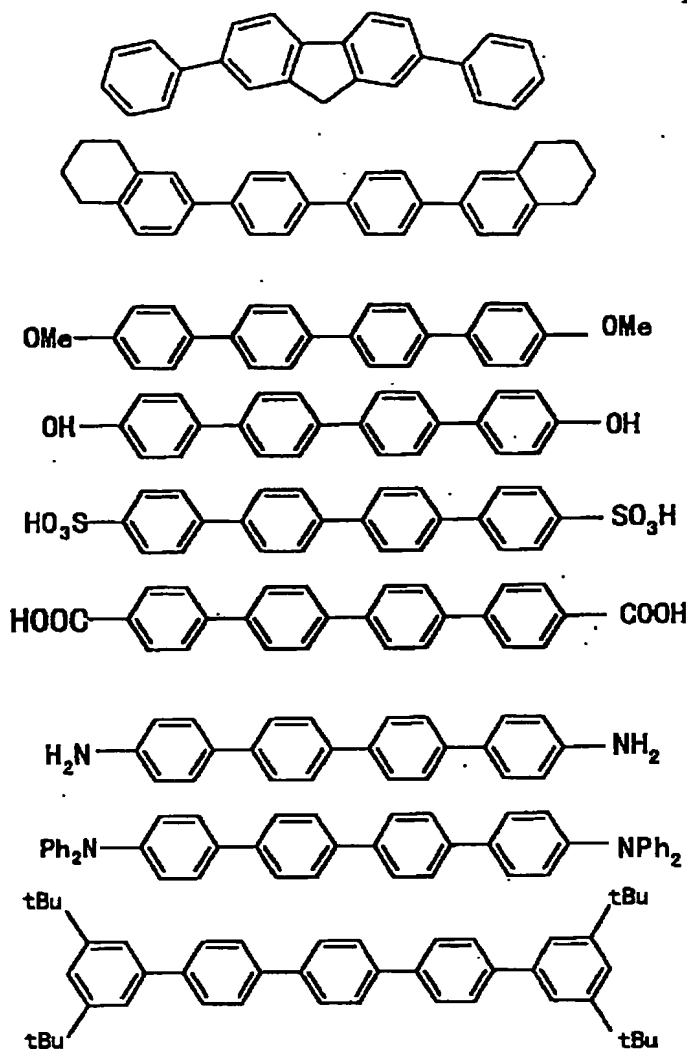
【0021】

【化29】

(10)

17

18



【0022】これら化合物の中では、特にp-クオーターフェニル誘導体、p-クインクフェニル誘導体が好ましい。また、青色から緑色の発光を得るためには、例えばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物を用いることができる。これら化合物の具体例としては、例えば特開昭59-194393号公報に開示されている化合物を挙げることができる。さらに他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ(1971) 628~637頁および640頁に列挙されている。前記キレート化オキシノイド化合物としては、例えば、特開昭63-295695号公報に開示されている化合物を用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体や、ジリチウムエビントリジオン等が好適な化合物として挙げることができる。また、前記スチリルベンゼン系化合物としては、例えば、欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。

そして、特開平2-252793号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も、発光層の材料として用いることができる。このほか、欧州特許第0387715号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることができる。

【0023】さらに、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物およびスチリルベンゼン系化合物等以外に、例えば12-フタロペリノン(J. Appl. Phys., 第27巻, L713(1988年))、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン(以上Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、ナフタルイミド誘導体(特開平2-305886号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報、または第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体(特開平2-220393号公報)、ピラジン誘導体(特開平2-220394号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-28

(11)

19

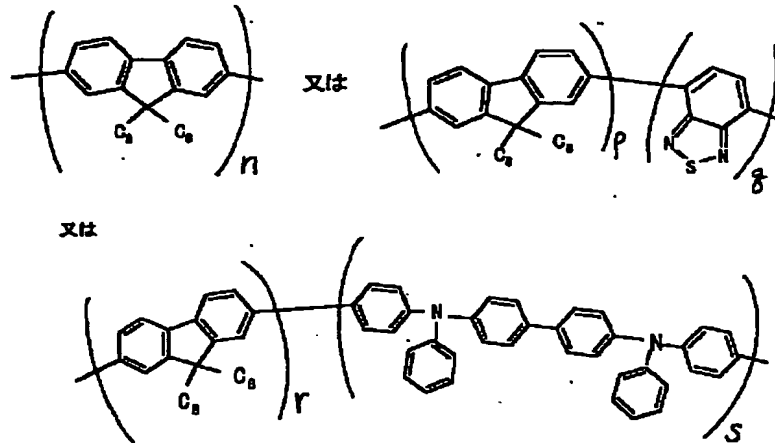
9675号公報)、ピロロピロール誘導体(特開平2-296891号公報)、スチリルアミン誘導体(App 1. Phys. Lett., 第56巻, L799 (1990年)、クマリン系化合物(特開平2-191694号公報)、国際特許公報WO90/13148やApp 1. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982 (1991)に記載されているような高分子化合物、\*

20

\*9,9',10,10'-テトラフェニル-2,2'-ビアントラセン、PPV(ポリパラフェニレンビニレン)誘導体、ポリフルオレン誘導体やそれら共重合体等、例えば、次のような構造をもつものや、

【0024】

【化30】



【0025】9,10-ビス(N-(4-(2-フェニルビニル-1-イル)フェニル)-N-フェニルアミノ)アントラセン等も発光層の材料として用いることができる。さらには、特開平8-12600号公報に開示されているような次式を示されるフェニルアントラセン誘導体も発光材料として用いることができる。

A1-L-A2

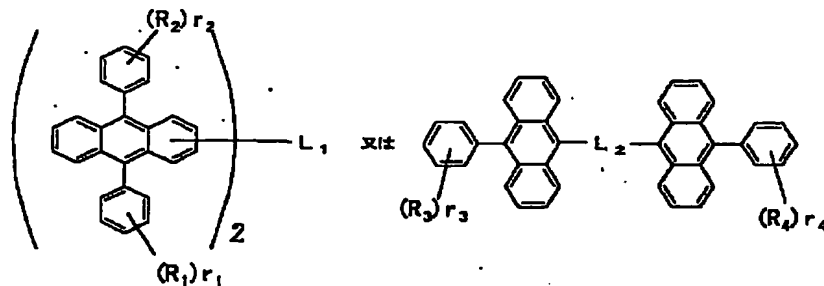
(式中、A1及びA2は、各々モノフェニルアントリル ※

※基又はジフェニルアントリル基を示し、これらは同一でも異なってもよい。Lは、単結合又は二価の連結基を示す。)

特に、以下の一般式で表されるフェニルアントラセン誘導体が好適である。

【0026】

【化31】



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基又は複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r<sub>1</sub>及びr<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、0又は1~5の整数を表す。r<sub>1</sub>及びr<sub>2</sub>が、それぞれ独立に、2以上の整数であるとき、R<sub>1</sub>同士及びR<sub>2</sub>同士は各々同一でも異なるものであってもよく、R<sub>1</sub>同士及びR<sub>2</sub>同士は結合して環を形成してもよい。L<sub>1</sub>は単結合又はアリーレン基を表し、アリーレン基は、アルキレン基、-O-、-S-又は-NR- (ここでRはアルキル基又はアリール基を表す) が介在するものであってもよい。また、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリ

ール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基又は複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r<sub>3</sub>及びr<sub>4</sub>は、それぞれ独立に、0又は1~5の整数を表す。r<sub>3</sub>及びr<sub>4</sub>が、それぞれ独立に、2以上の整数であるとき、R<sub>3</sub>同士及びR<sub>4</sub>同士は各々同一でも異なるものであってもよく、R<sub>3</sub>同士及びR<sub>4</sub>同士は結合して環を形成してもよい。L<sub>2</sub>は単結合又はアリーレン基を表し、アリーレン基は、アルキレン基、-O-、-S-又は-NR- (ここでRはアルキル基又はアリール基を表す) が介在するものであってもよい。)

【0027】アントラセン或いはフェニルアントラセンとして、具体的には以下の化合物を例示することができ

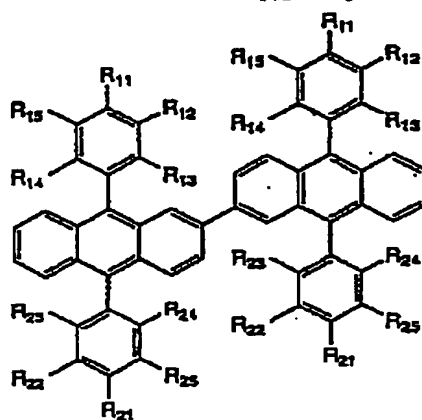
(12)

21

22

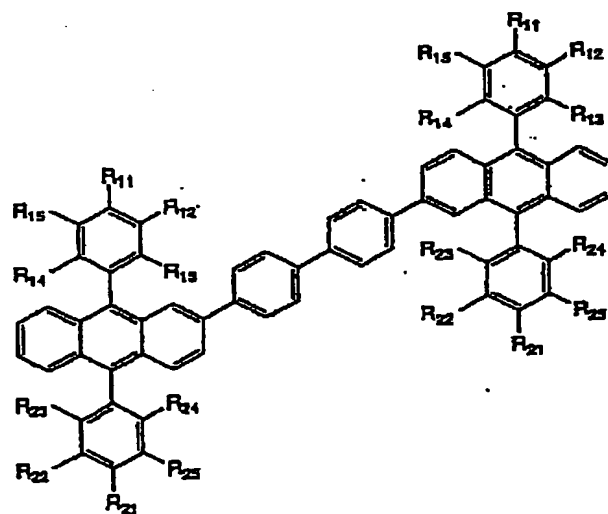
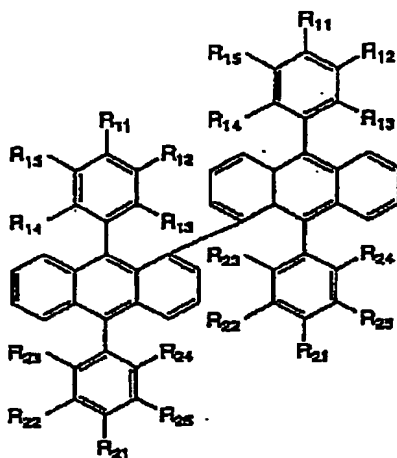
る。

\* \* 【化32】



【0028】

※ ※ 【化33】



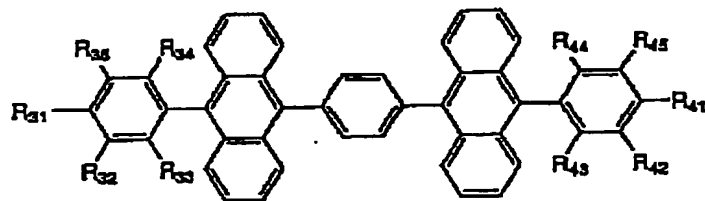
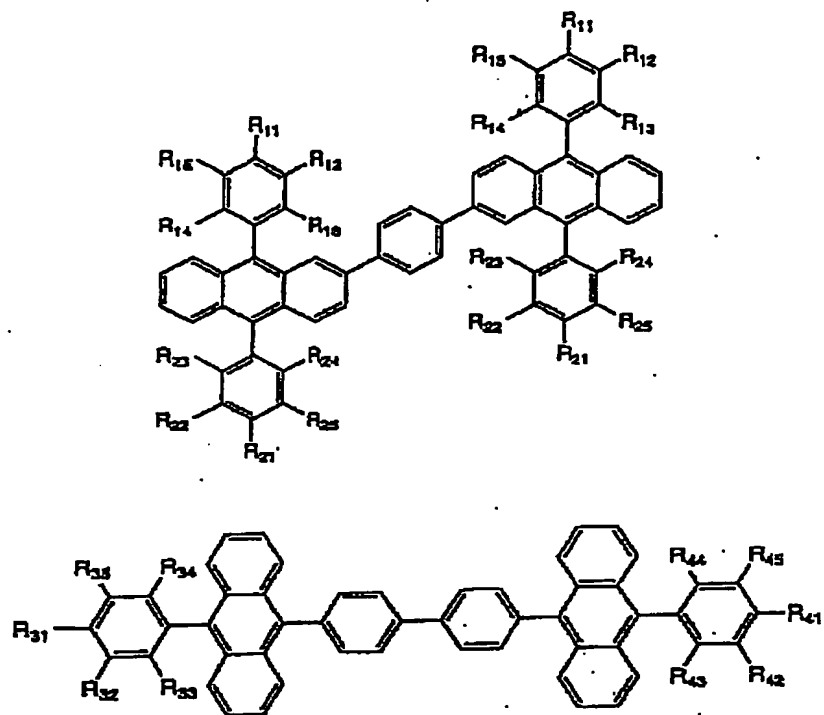
【0029】

【化34】

(13)

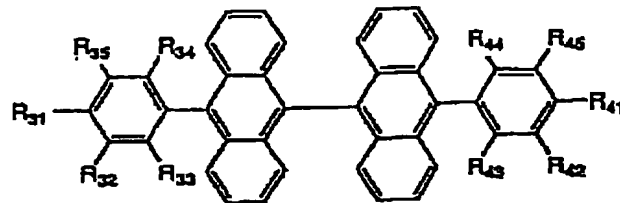
23

24



【0030】

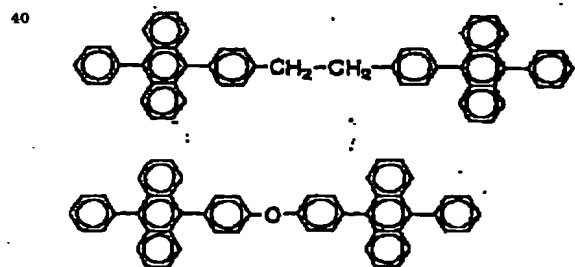
\* \* 【化35】



(以上において、式中、R<sub>11</sub>～R<sub>45</sub>は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基又は複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。)

【0031】さらには、以下の化合物も挙げられる。

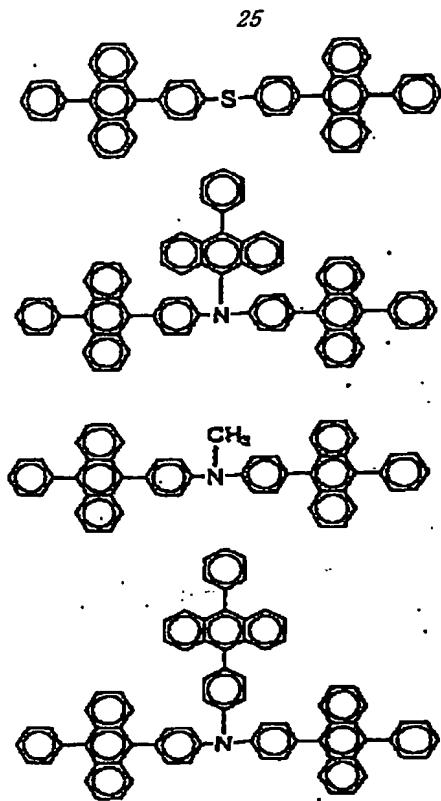
【化36】



【0032】

【化37】

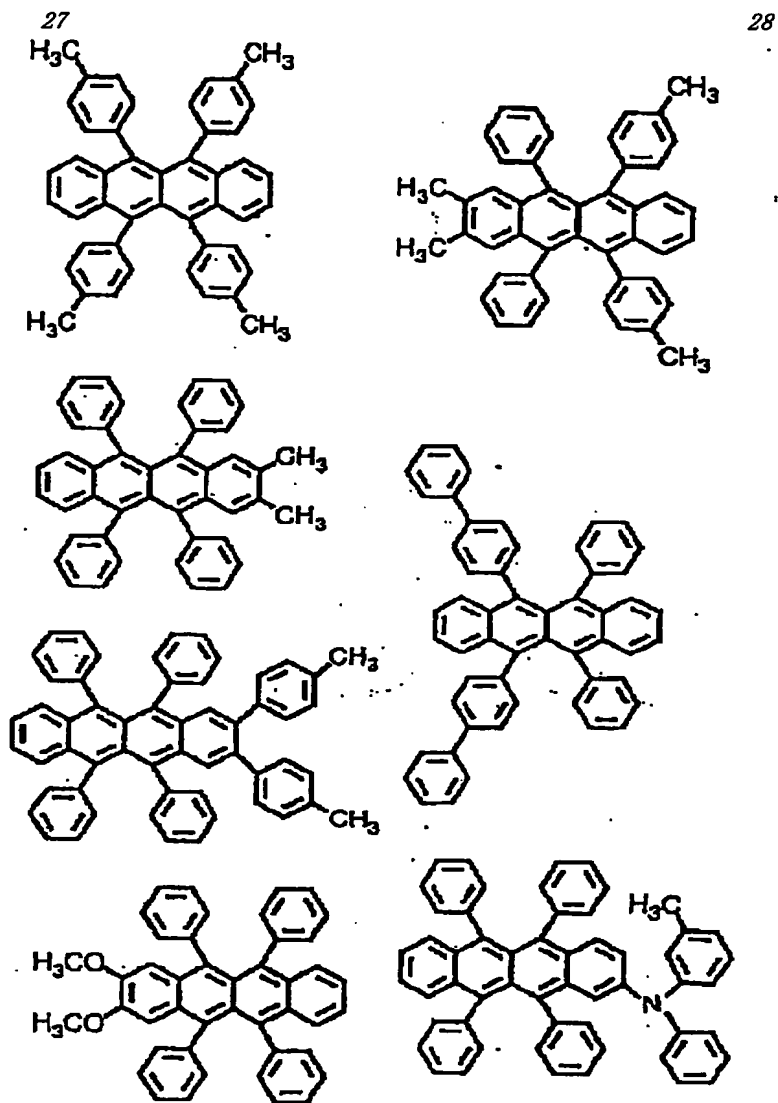
(14)



【0033】また、ナフタセン誘導体として、以下のものを挙げることができる。

【化38】

(15)

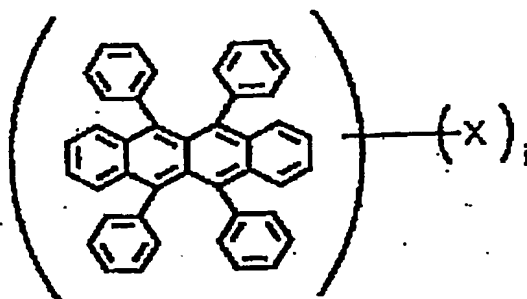
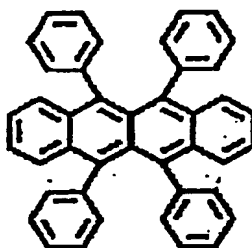




(16)

29

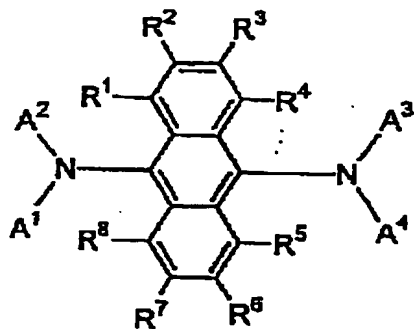
30



(式中、Xは、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の複素環基、置換もしくは未置換のアミノ基又はルブレング導体を表す。iは1～28の整数を表し、それぞれのXは同一でも異なるものであってもよい。)

【0035】アミン系化合物としては、次のものが挙げられる。

【化40】



(式中、A<sup>1</sup>～A<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、炭素数6～16のアリール基を表す。R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基又はアミノ基を表す。)

【0036】

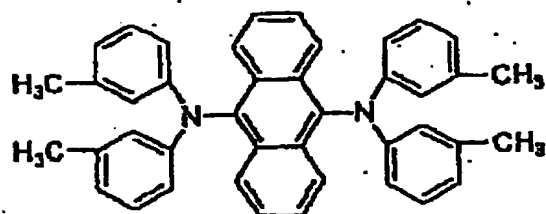
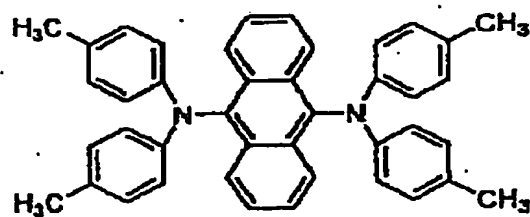
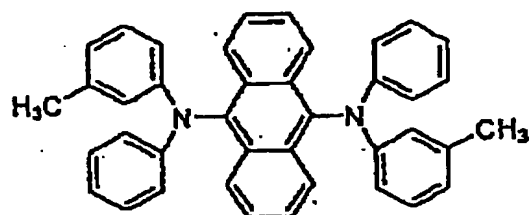
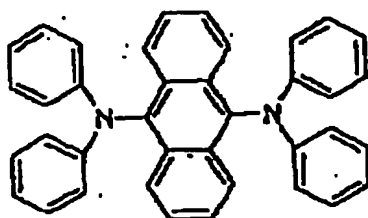
【化41】

30

(17)

31

32



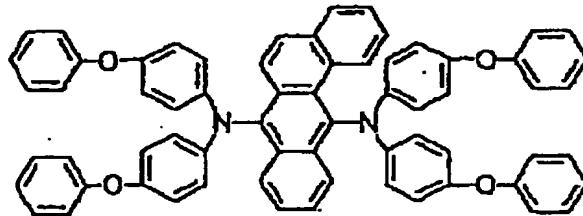
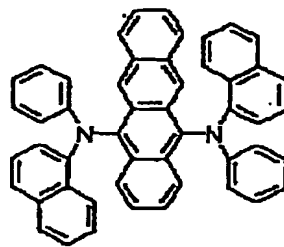
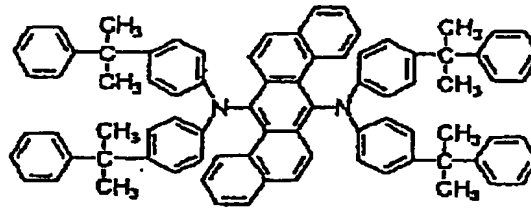
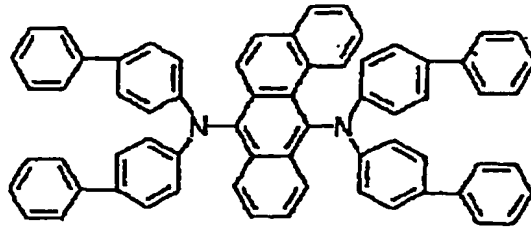
【0037】

【化42】

(18)

33

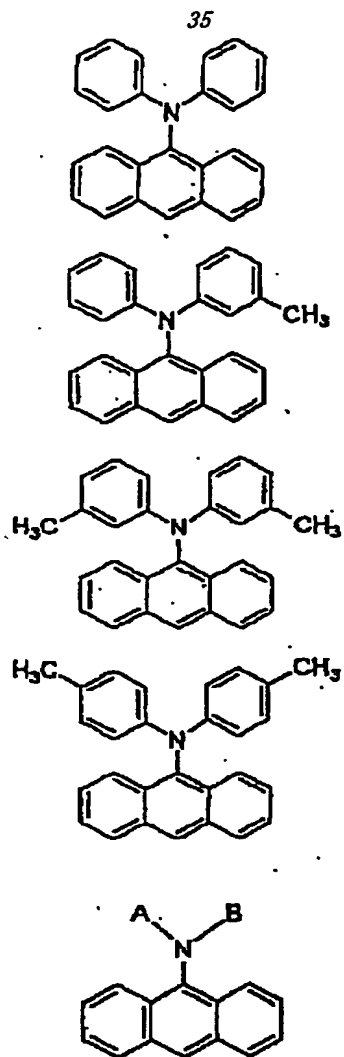
34



【0038】

【化43】

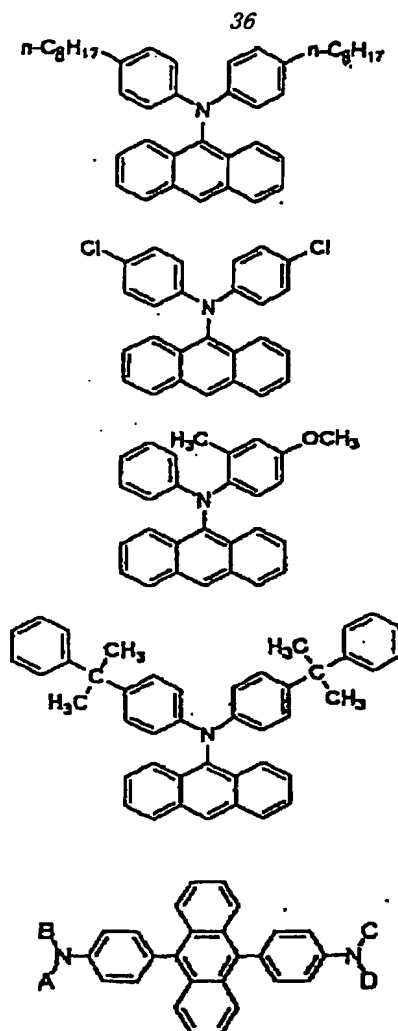
(19)



(式中、A及びBは、置換基を有してもよい芳香族環を表す。)

【0039】

【化44】



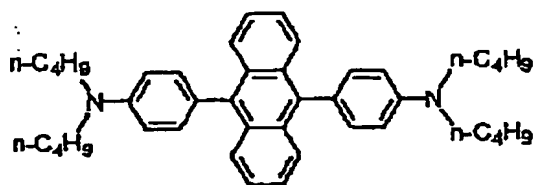
(式中、A、B、C及びDは、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基、AとBもしくは、CとDが一体となって窒素原子を結合手とする複素環基を表す。)

【0040】

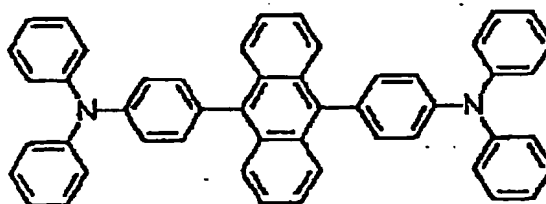
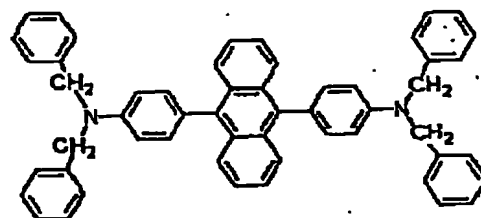
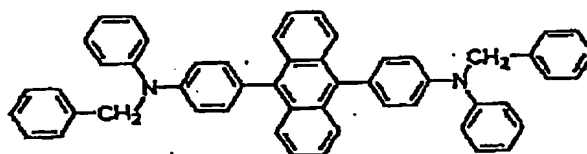
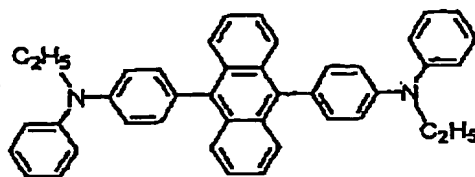
【化45】

(20)

37



38



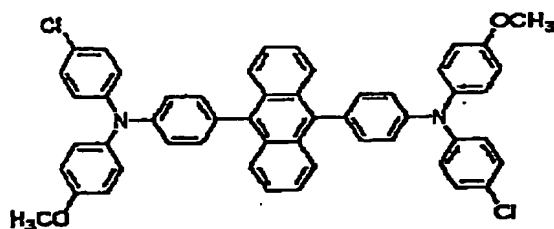
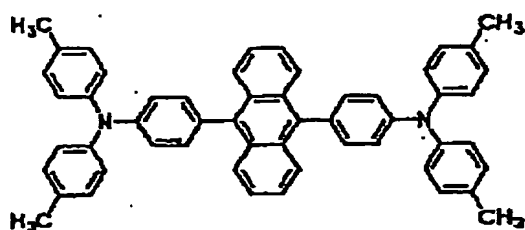
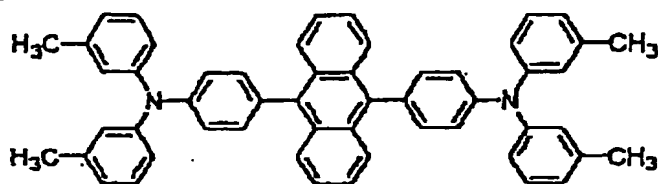
【0041】

【化46】

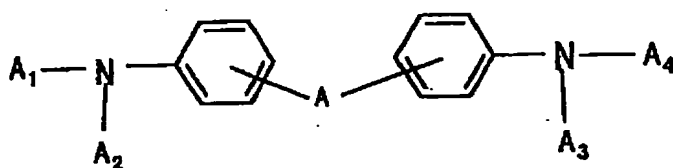
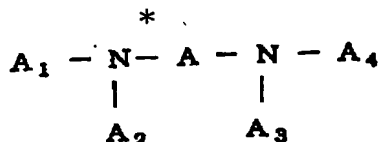
(21)

39

40



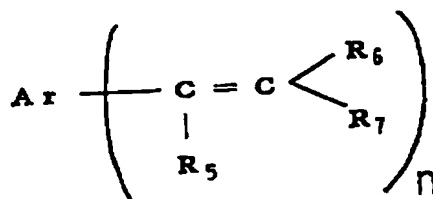
【0042】その他、アミン化合物として次のものを挙  
げることができる。 \* 【化47】



(式中、 $A_1 \sim A_4$  は、それぞれ独立に、炭素数6～16のアリール基を表す。これらのアリール基は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基又はアミノ基により置換されていてもよい。また、 $A$ は単結合、アリーレン基又はポリアリーレン基であり、置換されていてもよい。)

【0043】発光層の材料として、芳香族ジメチリディン系化合物（欧州特許第0388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示のもの）が挙げられる。芳香族ジメチリディン系化合物とは、一般に、以下の式で表される化合物である。

【化48】



(式中、 $Ar$ はアリーレン基又はポリアリーレン基であり、 $R_5 \sim R_7$  は、水素原子、アルキル基又はアリール基である。 $n$ は1～6の整数である。) アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、ワソセニル基、フルオレニル基等が挙げられる。アリーレン基としては、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アンスリレン基、フェナンスリレン基、ピレニレン基、ワソセニレン

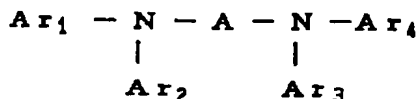
(22)

41

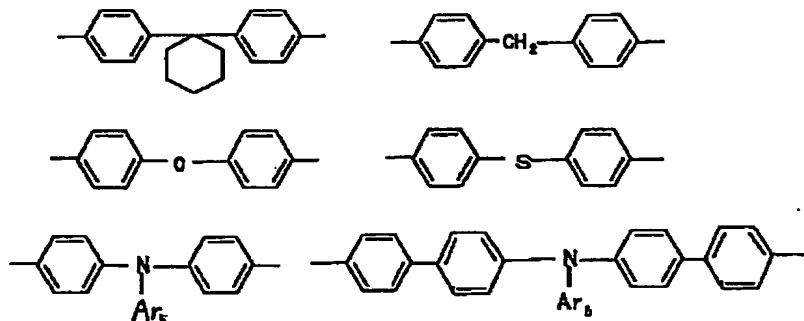
基、フルオレニレン基等が挙げられる。特に、アントラセンを含有するアリーレン基が好適であり、アンスリレン基、ジフェニルアンスリレン基、ピアンスリレン基等が好ましい。R<sub>5</sub> は水素であることが好ましい。具体例としては、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル) ビフェニル、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル) ビフェニル、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル) -p-ターフェニル、9, 10-ビス(4'- (2, 2-ジフェニルビニル) ビフェニル) アントラセン、9, 10-ビス(4- (2, 2-ジフェニルビニル) フェニル) アントラセン、9, 9'- (4- (2, 2-ジフェニルビニル) フェニル) -10, 10'-ビアントラセン等、およびそれらの誘導体を挙げるができる。

【0044】さらには、これら以外にも、スチリル基を含有する発光材料としては、次のスチリルアミン系化合物も好ましく挙げるができる。

【化49】



(式中、Ar<sub>1</sub> ~ Ar<sub>4</sub> は、アリール基であり、少なく \*



(上式中、Ar<sub>5</sub> 及びAr<sub>6</sub> は、Ar<sub>1</sub> ~ Ar<sub>4</sub> と同様のアリール基を示す。)

【0047】また、特開平5-258862号公報等に記載されている一般式 (R<sub>s</sub>-Q)<sub>2</sub>-Al-O-L

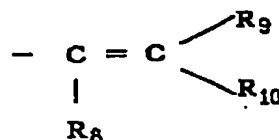
〔式中、Lはフェニル部分を含んでなる炭素原子6~24個の炭化水素であり、O-Lはフェノレート配位子であり、Qは置換8-キノリノレート配位子を示し、R<sub>s</sub>はアルミニウム原子に置換8-キノリノレート配位子が2個を上回り結合するのを立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノレート環置換基を示す〕で表される化合物も挙げられる。具体的には、ビス(2-メチル-8-キノリノレート) (パラフェニルフェノレート) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノレート) (1-ナフトレート) アルミニウム(III)等が挙げられる。

【0048】このほか、特開平6-9953号公報等によるドーピングを用いた高効率の青色と緑色の混合発光

42

\*とも一つは、以下に示すスチリル基で置換されているものである。

【化50】



(R<sub>8</sub>~R<sub>10</sub>は、水素、アルキル基又はアリール基である。)

【0045】Ar<sub>1</sub> ~ Ar<sub>4</sub> 及びR<sub>8</sub> ~ R<sub>10</sub>のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、ワソセニル基、フルオレニル基等が挙げられる。R<sub>8</sub> は水素であることが好ましい。Aは連結基であり、単結合、アリーレン基又はポリアリーレン基であり、フェニレン基、ビフェニレン基、アンスリレン基、フェナンスリレン基、ピレニレン基、ワソセニレン基、ジフェニルアンスリレン基等や、さらに以下に示す構造を有する基が挙げられる。

【0046】

【化51】

を得る方法が挙げられる。この場合、ホストとしては、上記の発光材料、ドーパントとしては青色から緑色までの強い蛍光色素、例えばクマリン系あるいは上記のホストとして用いられているものと同様な蛍光色素を挙げるができる。具体的には、ホストとしてジスチリルアリーレン骨格の発光材料、特に好ましくは4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル) ビフェニル、ドーパントとしてはジフェニルアミノビニルアリーレン、特に好ましくは例えばN, N-ジフェニルアミノビニルベンゼンを挙げるができる。

【0049】白色の発光を得る発光層としては特に制限はないが、下記のものを用いることができる。有機EL積層構造体の各層のエネルギー準位を規定し、トンネル注入を利用して発光させるもの(欧州特許第0390551号公報)。と同じくトンネル注入を利用する素子で実施例として白色発光素子が記載されているもの(特開平3-230584号公報)。二層構造の発光層が記載

(23)

43

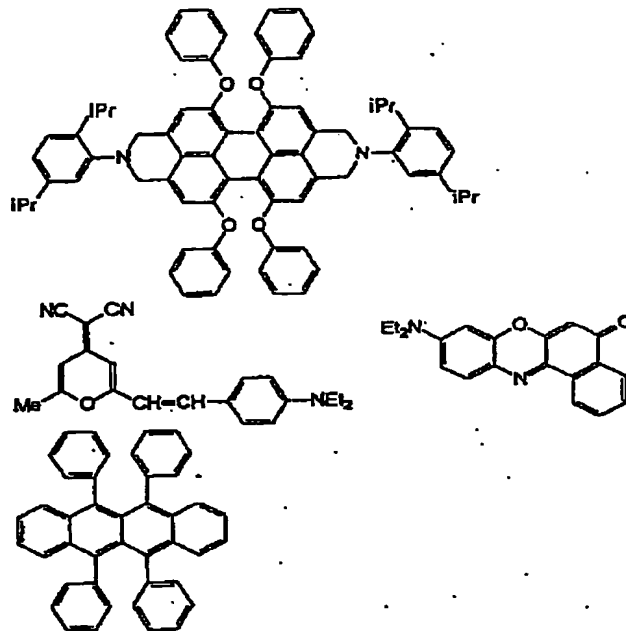
されているもの（特開平2-220390号公報および特開平2-216790号公報）。発光層を複数に分割してそれぞれ発光波長の異なる材料で構成されたもの（特開平4-51491号公報）。青色発光体（発光ピーク380～480nm）と緑色発光体（480～580nm）とを積層させ、さらに赤色発光体を含有させた構成のもの（特開平6-207170号公報）。青色発

44

\* 光層が青色蛍光色素を含有し、緑色発光層が赤色蛍光色素を含有した領域を有し、さらに緑色発光体を含有する構成のもの（特開平7-142169号公報）。これらの中では、上記の構成のものが特に好ましい。

【0050】さらに、赤色発光体としては、下記に示すものが好適に用いられる。

【化52】



【0051】つぎに、上記材料を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。また特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

【0052】このようにして形成される発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常5nm～5μmの範囲が好ましい。この発光層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層で構成されてもよいし、また、前記発光層とは別種の化合物からなる発光層を積層したものであってもよい。つぎに、正孔注入・輸送層は、発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5eV以下と小さい。このような正孔注入・輸送層としてはより低

い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ であるものが好ましい。本発明の芳香族炭化水素化合物と混合して正孔注入・輸送層を形成する材料としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0053】このような正孔注入・輸送層の形成材料としては、具体的には、例えばトリアゾール誘導体（米国特許3,112,197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3,189,447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリーラルカン誘導体（米国特許3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同第



(24)

45

4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリールアミン誘導体(米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3, 526, 501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3, 257, 203号明細書等に開示のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4, 950, 950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー(特にチオフェンオリゴマー)等を挙げることができる。

【0054】正孔注入・輸送層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報等に開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物(米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同5

46

4-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、芳香族第三級アミン化合物を用いることもできる。また米国特許第5, 061, 569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば4, 4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル、また特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4"-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン等を挙げることができる。さらに、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリジン系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入・輸送層の材料として使用することができる。

【0055】そして、この正孔注入・輸送層を形成するには、上述の化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化すればよい。この場合、正孔注入・輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm~5μmである。この正孔注入・輸送層は、正孔輸送帯域に本発明の芳香族炭化水素化合物を含有していれば、上述した材料の1種または2種以上からなる一層で構成されてもよいし、また、前記正孔注入・輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入・輸送層を積層したものであってもよい。また、有機半導体層は、発光層への正孔注入または電子注入を助ける層であって、 $10^{-10}$  S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや特開平8-193191号公報に記載の含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。

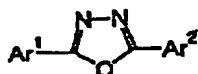
【0056】つぎに、電子注入層は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。電子注入層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。上記8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシンの(一般に8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウムを電子注入材料として用いることができる。

【0057】そして、オキサジアゾール誘導体としては、下記一般式〔4〕~〔6〕、

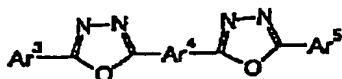
【化53】

(25)

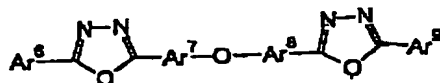
47



[4]



[5]



[6]

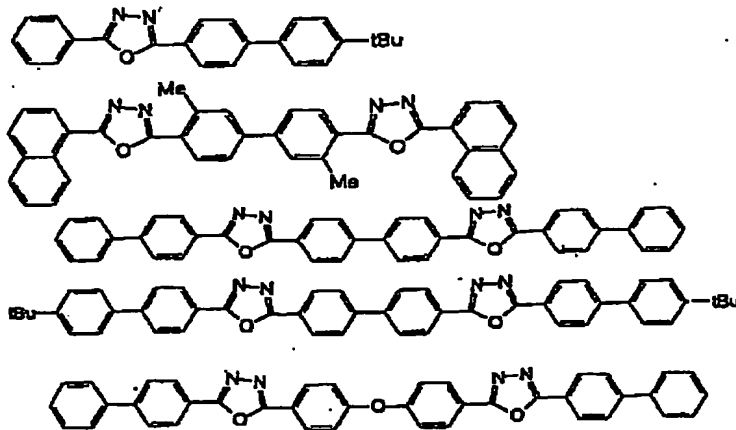
〔上記式中、 $Ar^1$ ,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^5$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^9$  は、各々独立に置換または無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。また、 $Ar^4$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^8$  は、各々独立に置換または無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい。〕で表される電子伝達化合物が挙げられる。

【0058】これら一般式〔4〕～〔6〕におけるアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられる。ま

10 \* た、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。そして、これらへの置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基またはシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は、薄膜形成性の良好なものが好ましく用いられる。

【0059】そして、これら電子伝達性化合物の具体例としては、下記のことを挙げるができる。

【化54】



【0060】つぎに、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム・カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。ここで、発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、さらに、膜厚は通常10 nm～1  $\mu$ m、好ましくは50～200 nmである。つぎに、本発明の有機EL素子を作製する方法については、上記の材料および方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、および必要に応じて電子注入層を形成し、最後に陰極を形成すればよ

い。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

【0061】以下、透光性基板上に、陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例について説明する。まず、適当な透光性基板上に、陽極材料からなる薄膜を1  $\mu$ m以下、好ましくは10～200 nmの範囲の膜厚になるように、  
40 蒸着法あるいはスパッタリング法により形成し、陽極とする。次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物(正孔注入層の材料)、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度50～450℃、真  
50 空度 $10^{-7}$ ～ $10^{-3}$  torr、蒸着速度0.01～50

(26)

49

nm/秒、基板温度 $-50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $5\text{ nm}\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択することが好ましい。

【0062】次に、この正孔注入層上に発光層を設ける。この発光層の形成も、所望の有機発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピンコート法、キャスト法等の方法により、有機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層の形成と同様な条件範囲の中から選択することができる。次に、この発光層上に電子注入層を設ける。この場合にも正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔注入層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。そして、最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし、下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

【0063】以上の有機EL素子の作製は、一回の真空引きで、一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。この有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、 $5\sim 40\text{ V}$ の電圧を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加した場合には、陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ均一な発光が観測される。この場合、印加する交流の波形は任意でよい。このように構成される有機EL素子における各有機化合物層を形成するために用いる有機化合物のうちの少なくとも1つ、好ましくは2つ以上の有機化合物につき、これに含有されるハロゲン含有化合物からなる不純物の濃度を $1000\text{ ppm}$ 未満として、その有機化合物層を形成する。より好ましくは、すべての有機化合物層に含有されるハロゲン含有化合物からなる不純物の濃度を $1000\text{ ppm}$ 未満とする。

【0064】このように高純度の有機化合物を得るための精製法としては、特に制約はなく、昇華精製法や再結晶法、再沈殿法、ゾーンメルティング法、カラム精製法、吸着法など、あるいはこれら方法を組み合わせて行うことができる。上記有機化合物の精製においては、これら精製法の中でも再結晶法によるのが好ましい。また、上記有機化合物の中でも、昇華性を有する化合物においては、昇華精製法によるのが好ましい。昇華精製においては、目的化合物が昇華する温度より低温で昇華ボートを維持し、昇華する不純物を予め除去する方法を採用するのが好ましい。また昇華物を採集する部分に温度勾配を施し、昇華物が不純物と目的物に分散するようにするのが望ましい。以上のような昇華精製は不純物を

50

分離するような精製であり、本発明に適用しうるものである。

【0065】さらには、有機化合物が $\pi$ 共役を有する炭素の主鎖に対して、酸素原子および窒素原子が直接的または間接的に接続されている構造を有する分子、いわゆるキレート錯体化合物においては、昇華精製法により精製するのが好適である。この昇華精製法には、攪拌法と振動法がある。このうち、攪拌法は、(A)真空シールされた攪拌機の先端に攪拌羽根を装着し、人力または機械力によって、有機化合物の凝集により形成された殻を直接破壊・粉碎し、その後の攪拌の継続によって殻の生成を減少させるメカニカル攪拌法や、(B)昇華精製する有機化合物と共に、マグネティックバーを存在させて、このマグネティックバーを外部回転機構を用いて任意の回転数で回転させることによって、有機化合物の殻を直接破壊・粉碎し、その後の攪拌の継続によって殻の生成を減少させるマグネティック攪拌法、さらに、(C)鉄球などの金属球を有機化合物の殻の上に落下させることにより、殻を直接破壊・粉碎する方法によること  
10  
20  
30  
40  
50

【0066】また、上記振動法については、(a)昇華精製する有機化合物を入れた容器の外部に、超音波発生装置を付設し、外部より超音波を照射して、有機化合物の殻を破壊・粉碎する超音波振動法や、(b)昇華精製する有機化合物を入れた容器の外部に振動発生機を付設しあるいは人力により、該容器に直接振動を与えることによって、有機化合物の殻を破壊・粉碎する直接振動法を採用してもよい。このようにして、有機EL素子の各有機化合物層を形成するためのハロゲン含有化合物からなる不純物の濃度を $1000\text{ ppm}$ 未満に減少した有機化合物を、有機化合物層のうちの少なくとも1層の形成材料として使用する。

【0067】ここで、有機化合物層を形成するための有機化合物材料に含有される不純物としては、通常、この有機化合物を製造する際の原料物質に由来する不純物や、その製造工程の途上で生成する中間体あるいは前駆体（特に、これら中間体或いは前駆体のなかには、反応性官能基を保有する化合物もある。）、さらには、ハロゲン化合物を用いる際には中間体の未反応物が残留したり、反応しきれていないハロゲン部位が残留すること  
40  
50

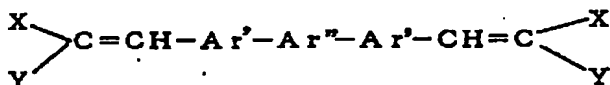
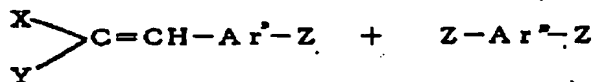
起因する不純物が存在する。このほか、この有機化合物を製造する工程において、ハロゲン系の溶媒を用いる際には、オレフィン部位などに塩素などのハロゲンが付加したものや、反応条件によっては酸化を受けた有機化合物が目的化合物に含有されることがある。

【0068】このように、合成した直後の有機化合物材料に含有される不純物には、様々な化合物が存在するが、これらの中でも、ハロゲン化合物が有機EL素子の発光輝度の減衰や発光寿命の低下の大きな要因となっており、本発明者らによって新しく見出された。上

(27)

51

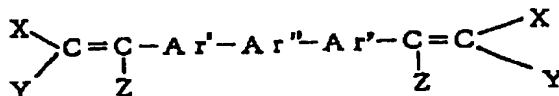
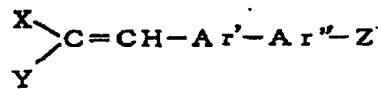
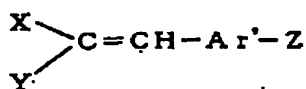
記不純物の反応性官能基としてハロゲン原子を有する化合物が多く、これらは、各電極から移動してきた正孔や電子のトラップとして働くからである。したがって、有機化合物材料に含有される不純物として、ハロゲン化合物についての許容濃度は、500ppmであり、これを超えるハロゲン化合物濃度の有機化合物層形成材料を使



〔式中、Ar'、Ar''、X、Yは、いずれもアリール基を示す。また、Zは、ハロゲンを示す。〕の反応にお

※ける不純物として、下記

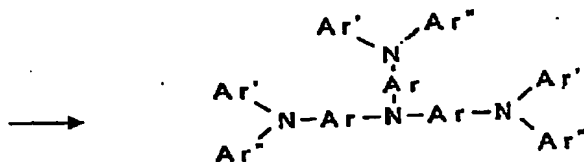
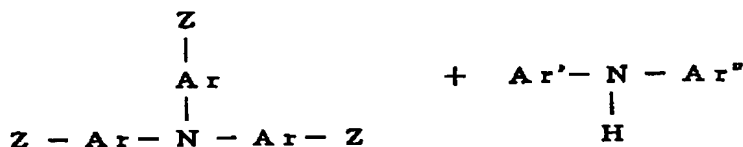
【化56】



〔式中、Ar'、Ar''、X、Yは、いずれもアリール基を示す。また、Zは、ハロゲンを示す。〕で表されるハロゲン化合物が、目的とする有機化合物材料に含まれている。

★【0070】また、アミン系化合物の合成においては、下記

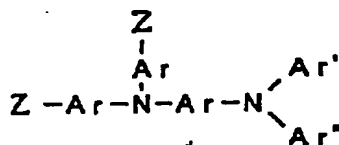
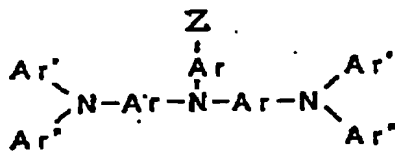
【化57】



〔式中、Ar、Ar'、Ar''は、いずれもアリール基を示す。また、Zは、ハロゲンを示す。〕の反応にお

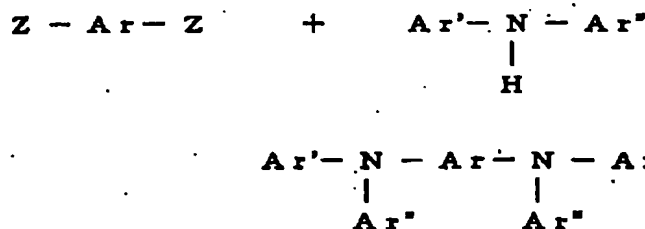
る不純物として、下記

【化58】

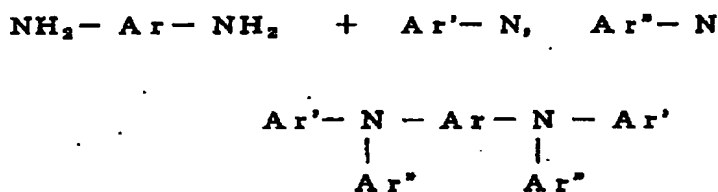


(28)

53  
〔式中、Ar, Ar', Ar'' は、いずれもアリール基を示す。また、Z は、ハロゲンを示す。〕で表されるハロゲン化合物と、アミン酸化物が、目的とする有機化合物材料に含まれている。これらは中間体或いは前駆体の \*

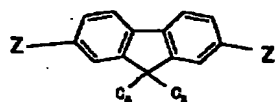
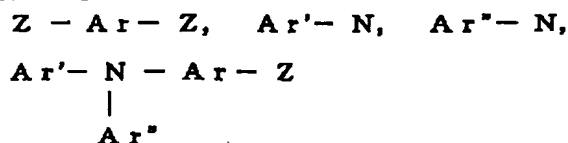


又は

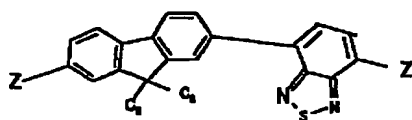


この時、不純物はずぎのようなものであるが、これらは中間体或いは前駆体として含まれていることがある。

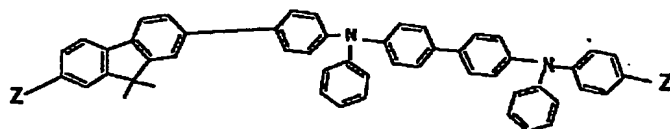
【化60】



又は



又は



〔式中、Z は、ハロゲンを示す。〕

〔式中、Z は、ハロゲンを示す。〕

【0073】他の反応方法を用い、各種有機化合物を合成する際にも、原料物質に由来するハロゲン含有化合物からなる不純物や製造工程の途上で生成する中間体或いは前駆体、又はこれらの中間体或いは前駆体であって反応性官能基（例えば、ハロゲンの他、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基など）を保有するハロゲン含有化合物が不純物として1000ppm未満、0ppm以上含まれるようにする。つぎに、上記の種々の精製法により精製した後の有機化合物材料に含有される不純物を定量する際には、これら有機化合物の定量法は様々な方法が知られているが、本発明の方法では、高速液体クロ

\*一例である。

【0071】さらには、次のような反応によってもアミン系化合物は合成され、後述する不純物が生成する。

【化59】

20 〔式中、Ar, Ar', Ar'' は、いずれもアリール基を示す。また、Z は、ハロゲンを示す。〕

【0072】ポリフルオレン化合物の場合には、不純物として、以下のものが生成する。

【化61】

マトグラフィー法により、所定値未満の不純物濃度の有機化合物層形成材料を選定する方法を採用する。本発明の有機EL素子に用いる有機化合物層形成材料においては、高速液体クロマトグラフィー法による場合、他の方法に比し、迅速かつ精度よく、有機化合物層の形成に好適な材料の選定を行うことができるからである。

【0074】この高速液体クロマトグラフィー法においては、移動相の送りに高圧ポンプ（圧力：350～500kg/cm<sup>2</sup>）を用いて送液するため、分離時間が短く、したがって、迅速な定量が可能である。また、ここで用いる充填剤は、全多孔性粒子の粒径が5～10μと小さく、表面積が大きいことから、分離性能に優れてい

(29)

55

る。そして、検出器は高感度検出器に接続できるため、精度の高い分析が可能である。さらに、定流量が得られるので再現性に優れている。この高速液体クロマトグラフィー法における充填剤と分離モードについて、代表的 \*

第 1 表

分離モード	分離機能	主な充填剤
分配クロマトグラフ法	溶解度	化学結合型シリカゲル ポリマーゲル、カーボン 化学結合型多孔質ガラス
吸着クロマトグラフ法	吸着能力	シリカゲル、アルミナ 多孔質ガラス、カーボン
イオン交換クロマトグラフ法	イオン交換性	イオン交換性ポリスチレンゲル イオン交換性化学結合型シリカゲル イオン交換性親水性ポリマーゲル
サイズ排除クロマトグラフ法	分子サイズ	ポリスチレンゲル 親水性ポリマーゲル 化学結合型シリカゲル
アフィニティークロマトグラフ法	生化学的親和性	リガンド結合型親水性ポリマー リガンド結合型シリカゲル

【0076】高速液体クロマトグラフィー法では、固定相と移動相との組み合わせによって分離モードが異なるが、任意に選択することができる。本発明の方法において前記有機化合物層形成材料中の不純物の定量を行う際には、分配クロマトグラフ法の化学結合型シリカゲルに分類されるODS（オクタデシル基化学結合型シリカ）を用いた逆相クロマトを用いると、分離性能が良好である。このODS充填剤は、高速液体クロマトグラフィー法における充填剤のうちでも代表的なものであり、広範囲な化合物群に適している。そして、この逆相クロマトの場合の溶媒としては、メタノール、アセトニトリルなどの極性溶媒や、これらの溶媒と水との混合溶媒を用いることができるが、特に好ましい溶媒はアセトニトリルである。

【0077】また、この高速液体クロマトグラフィー法において用いる検出器としては、紫外吸光光度計（UV）や示差屈折計（RI）など任意のものをを用いることができるが、紫外吸光光度計（UV）を用いた方が、ベースラインの安定性が良く、温度の影響や流速の影響を受けることなく、高感度の検出が可能である。したがって、この高速液体クロマトグラフィー法による場合の充填剤と、溶媒、検出器の組み合わせは、充填剤としてODSを用い、溶媒としてアセトニトリルを用いた逆相クロマトにより分析を行ない、検出器として紫外吸光光度計（UV）を用いるようにする組合せが最適である。ここで、上記有機EL素子の有機化合物層形成材料が、溶媒のアセトニトリルに溶解する場合は問題ないが、これに難溶性の場合には、まずこの有機化合物層形成材料を溶解する溶媒にて溶解させた後、貧溶媒たとえばメタノールあるいはメタノールと水との混合溶媒を加えて再沈を行ない、不溶物を濾取した後、溶媒をエバポレーターにて完全に留去し、これにアセトニトリルを加えて溶解させたものを検査試料とすることにより、アセトニトリル

56

\* なものを第1表に示す。

【0075】

【表1】

に難溶性の有機化合物層形成材料についての分析が可能となる。

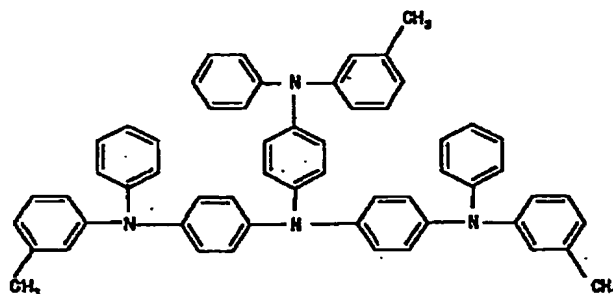
【0078】

【実施例】つぎに、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【製造例1】（正孔注入材料の製造）

正孔注入材料として、下記に示す4，4'，4"-トリスー〔N-（m-トリル）-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミン（以下、MTDATAと略称する）を製造した。

【化62】



【0079】内容積300ミリリットルの三つ口フラスコに、4，4'，4"-トリヨードトリフェニルアミン1.0g、N-（3-トリル）-N-フェニルアミン（アルドリッチ社製）1.0g、無水炭酸カリウム3g及び銅粉1.0gを加えた後、これにジメチルスルホキシド200ミリリットルを加えて溶解し、200℃において、8時間攪拌下に反応させた。反応終了後、反応液を濾過し、母液を塩化メチレンで抽出した。そして、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、残渣をシリカゲルを充填したカラムクロマトでトルエンを展開溶媒として精製し、淡黄色粉末0.3gを得た。以下、これを未精製MTDATAという。この未精製MTDATA

(30)

57

を、高速液体クロマトグラフィー法により分析したところ、不純物として、N-(3-トリル)-N-フェニルアミン、トリヨードトリフェニルアミン誘導体、ジヨードトリフェニルアミン誘導体、モノヨードトリフェニルアミン誘導体などのハロゲンが残留した不純物、アミンの酸化物が検出された。これら不純物の中には、1000~10000ppmの濃度で混入しているものもあることが判明した。つぎに、この未精製MTDATAを、ポート温度390℃、10-6torrの条件にて、不純物を分離すべく昇華精製することにより、0.24gの

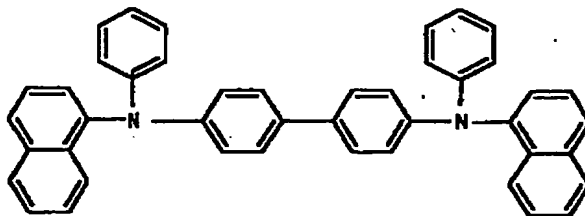
58

\* 淡黄色粉末を得た。以下、これを昇華MTDATAという。この昇華MTDATAを、高速液体クロマトグラフィー法により分析したところ、上記の各不純物は、いずれも1000ppm未満であることが判明した。

【0080】〔製造例2〕（正孔輸送材料の製造）

正孔輸送材料として、下記に示すN, N'-ジー（ナフチル-1-イル）-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ベンジジン（以下、NPDと略称する。）を製造した。

【化63】



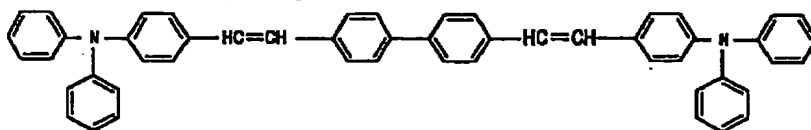
【0081】内容積300ミリリットルの三つ口フラスコに、1-ヨードナフタレン（東京化成社製）2.0g、N, N'-ジフェニルベンジジン（アルドリッチ社製）1.0g、無水炭酸カリウム3g及び銅粉1.0gを加え、さらに、ジメチルスルホキシド200ミリリットルを加えて、これに溶解させ、200℃において、8時間攪拌下に反応させた。反応終了後、反応液を濾過し、母液を塩化メチレンで抽出した。そして、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、残渣をシリカゲルを充填したカラムクロマトでトルエンを展開溶媒として精製し、淡黄色粉末0.37gを得た。以下、これを未精製NPDという。この未精製NPDを高速液体クロマトグラフィー法により分析したところ、不純物として、1-ヨードナフタレンのようなハロゲン原料不純物や、N-(ナフチル-1-イル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ベンジジン、およびアミンの酸化物が検出さ

※れ、これら不純物の中には、1000~10000ppmの濃度で混入しているものがあることが判明した。この未精製NPDをポート温度320℃、10-6torrの条件において、不純物を分離すべく昇華精製することにより、0.31gの淡黄色粉末を得た。以下、これを昇華NPDという。この昇華NPDを高速液体クロマトグラフィー法により分析したところ、上記の不純物は、いずれも1000ppm未満であることが判明した。

【0082】〔製造例3〕（ドーパントの製造）

ドーピング材料として、下記に示す4, 4'-ビス〔2-〔4-(N, N'-ジフェニルアミノ)フェニル〕ビニル〕ビフェニル（以下、DPAVBと略称する。）を製造した。

【化64】



【0083】内容積200ミリリットルの三つ口フラスコに、ビフェニルホスホン酸エステル1.9g、及びN, N'-ジフェニル-4-アミノベンズアルデヒド3.0gを加え、さらに、ジメチルスルホキシド50ミリリットルを加えて、これに溶解させた。ついで、これをアルゴンガス雰囲気下、室温にてマグネチックスターラーで攪拌しながら、カリウム-tert-ブトキシド（関東化学社製）1.0gを粉末の状態で少量ずつ加えた。反応液は、直ちに赤黒色を呈し、やがて退色し、緑黄色、後に黄土色の析出物となった。つぎに、この反応液を、室温において、3時間攪拌した。これを室温にて一晩放置した後、80重量%メタノール水溶液50ミリリットルを徐々に加えた後、生成した黄色沈殿物を濾取し、その

後、洗浄を繰り返すことにより、黄色粉末2.8gが得られた。ここで得られた黄色粉末を、トルエンを展開溶媒としてシリカゲルカラム精製し、さらにトルエンでの再結晶を繰り返すことにより、黄色粉末1.6gを得た。このようにして得られた化合物につき、高速液体クロマトグラフィー法により分析を行なったところ、不純物として、4-(N, N'-ジフェニル)-4'-(p-トリル)スチルベンや、アミンの酸化物が検出されたが、その濃度はいずれも1000ppm未満であった。

【0084】〔製造例4〕（発光材料の製造）

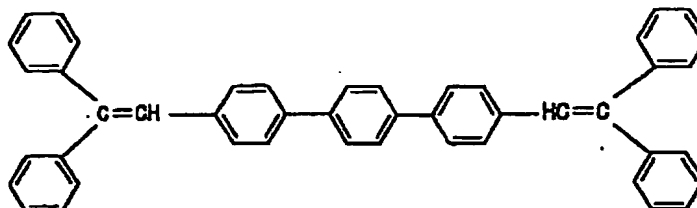
発光材料として、下記に示す4, 4'-ビス（2, 2-ジフェニルビニル）-p-ターフェニル（以下、DPVTPと略称する。）を製造した。

(31)

【化65】

59

60



【0085】ジフェニルプロモメタン200gと亜りん  
酸トリエチル146gを、120～130℃において、  
8時間加熱攪拌した。反応後冷却し、*n*-ヘキサン50  
0ミリリットルによりデカンテーションを行い、溶媒を  
留去して、黄色液体284gを得た。次に、得られたホ  
スホン酸エステル284gと、*p*-プロモベンズアルデ  
ヒド182gをジメチルスルホキシド1リットルに溶解  
し、カリウム-*t*-ブトキシド113gを、数回に分け  
て室温において加えた。その後、室温で8時間攪拌後、  
3.5リットルの水に反応物を投入し、クロロホルム1  
リットルにて3回抽出した。これをさらにシリカゲルカ  
ラム精製することにより、白色粉末206g（収率62  
%）を得た。このプロモ体20gを、無水テトラヒドロ  
フラン（和光純薬製）50ミリリットルに溶解させ、こ  
れをマグネシウム1.2gを含むテトラヒドロフラン6  
5ミリリットル中に、50℃～60℃において、滴下し  
た。滴下終了後、反応物を1時間還流し、グリニヤール  
試薬を調製した。次に、内容積300ミリリットルの三  
つ口フラスコに、1,4-ジプロモベンゼン4.0gと  
ビストリフェニルホスフィンパラジウム0.6gと水素  
化ジイソブチルアルミニウムヒドリドを1.8ミリリッ  
トル、およびテトラヒドロフラン200ミリリットルを  
入れた。ついで、これをアルゴンガス雰囲気下、内温5  
0～60℃に保ちながら、上記グリニヤール試薬を30  
分かけて滴下した。滴下終了後、反応物を8時間攪拌し

た。そして、放冷後、反応物を3規定塩酸水溶液へ投入  
した。生成した沈殿を、水洗し、乾燥後、シリカゲルカ  
ラムを用い、展開溶媒に塩化メチレンを用いて精製し  
た。白色粉末3.0gが得られた。これを未精製DPV  
TPという。

【0086】この未精製DPVTPを高速液体クロマト  
グラフィー法により分析したところ、不純物として、ジ  
フェニルビニルプロモベンゼンのような原料のハロゲン  
含有不純物や、ジフェニルビニル-*p*-プロモビフェニ  
ルのような片側のみ反応したハロゲン含有不純物（中間  
体）が検出された。これら不純物の中には、1000～  
10000ppmの濃度で混入しているものがあることが  
判明した。つぎに、この未精製DPVTPを、ポート  
温度330℃、10<sup>-6</sup>torrの条件で、不純物を分離  
すべく昇華精製することにより、2.0gの淡黄白色粉  
末を得た。以下、これを昇華DPVTPという。この昇  
華DPVTPを、高速液体クロマトグラフィー法により  
分析したところ、上記の不純物は、いずれも1000p  
pm未満であることが判明した。

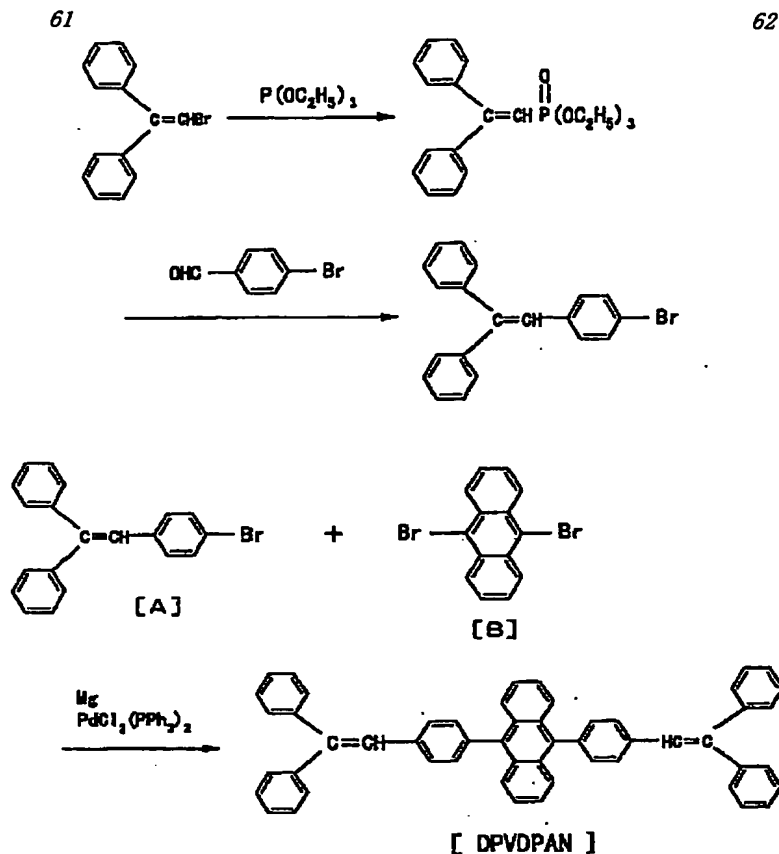
【0087】〔製造例5〕（発光材料の製造）

発光材料として、以下に示す合成スキームにて、9,1  
0-ビス（4-（2,2-ジフェニルビニル）フェニ  
ル）アントラセン（以下、DPVDPANと略称す  
る。）を製造した。

【化66】



(32)

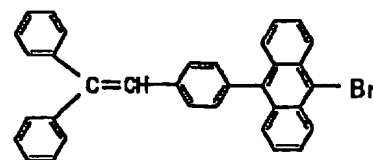


【0088】ジフェニルブロモタン200g (0.8 mol) と亜りん酸トリエチル146g (1mol) を、120～130℃において、8時間加熱攪拌した。反応後冷却し、n-ヘキサン500ミリリットルによりデカンテーションを行い、溶媒を留去して、黄色液体284gを得た。次に、ホスホン酸エステル284gと、p-プロモベンズアルデヒド182g (0.9mol) をジメチルスルホキシド1リットルに溶解し、カリウム-t-ブトキシド113gを、数回に分けて室温において加えた。その後、室温で8時間攪拌後、3.5リットルの水に反応物を投入し、クロロホルム1リットルにて3回抽出した。これをさらにシリカゲルカラム精製することにより、白色粉末206g (収率62%)を得た。ついで、アルゴン気流下、マグネシウム16.3g (669.58mmol, ×4.5eq) のテトラヒドロフラン500ミリリットル分散液中、上記[A] 149.7g (446.39mmol, ×3.0eq) のテトラヒドロフラン1000ミリリットル溶液を先ず1/5量加え、50℃～60℃に加温した。残りを1時間要して滴下した。滴下終了後、60℃～65℃にて5時間反応させた(①)。

【0089】上記②の反応中、別途アルゴン気流下、9,10-ジプロモアントラセン[B] 50.5g (148.80mmol) のテトラヒドロフラン1000ミリリットル溶液中、PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 4.2g (5.95mmol, ×0.04eq) を添加した後、

水素化イソブチルアルミニウム (トルエン中、1.0mol/リットル) 14.9ミリリットル (14.88mmol, ×0.1eq) を加えた。その後、50℃～55℃にて4時間反応した後、ここへ上記の反応液を20分間を要して滴下した。滴下終了後、65℃にて18時間反応させた(②)。およそ60℃にて、減圧下ろ過を行ない、テトラヒドロフラン500ミリリットル、アセトン100ミリリットルを2回にて順次洗浄した。ろ取した結晶は、ジメチルスルホキシド14000ミリリットルにて加熱溶解後、再結晶により黄白色結晶を得た。収量は71.0g、収率は68.7%であった。この未精製DPVDPANを高速液体クロマトグラフィー法により分析したところ、不純物として、中間体である上記化合物[A]や次式で表されるような片側のみ反応したハロゲン含有不純物が検出された。

【0090】  
【化67】



これら不純物の中には、10000～20000ppmの濃度で混入しているものがあることが判明した。つぎに、この未精製DPVDPANを、ポート温度380℃、10<sup>-6</sup>torrの条件で不純物を分離すべく昇華精

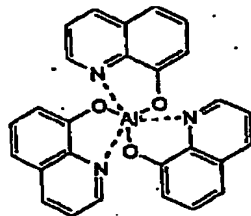
(33)

63

製することにより、淡黄白色粉末を得た。以下、これを昇華DPVDPANという。この昇華DPVDPANを、高速液体クロマトグラフィー法により分析したところ、上記の不純物は、いずれも500ppm未満であることが判明した。

【0091】〔実施例1〕透明支持基板として、25mm×75mm×1.1mmのサイズのガラス基板上に、ITO（インジウムチンオキサイド）電極を100nmの厚さに成膜したものをを用いた。この基板をイソプロピルアルコールにて5分間超音波洗浄した後、純水で5分間洗浄し、最後に、再びイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄した。つぎに、この透明支持基板を、真空蒸着装置（日本真空技術製）の基板ホルダーに固定した。また、この蒸着装置には複数のモリブデン製の抵抗加熱ポートが配置され、それぞれ独立した抵抗加熱ポートに、正孔注入材料として、前記昇華MTDATAを200mg、正孔輸送材料として、前記昇華NPDを200mg、発光材料として、前記昇華DPVTPを200mg、ドーピング材料として前記DPAVB iを200mg、電子輸送材料として、下記のトリス（8-ヒドロキシキノリノール）（以下、ALQと略称する。）を200mg入れ、これらを蒸着用有機化合物とした。

【化68】



【0092】ついで、真空チャンバー内を $1 \times 10^{-6}$  torrまで減圧した後、MTDATAの入った前記加熱ポートに通電して360℃まで加熱し、蒸着速度0.1

64

～0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して60nmのMTDATAからなる正孔注入層を設けた。つぎに、NPDの入った前記加熱ポートに通電して、260℃まで加熱し、蒸着速度0.1～0.3nm/秒で、正孔注入層の上に、膜厚20nmのNPDからなる正孔輸送層をを設けた。ひきつづき、DPVTP入りのポートとDPAVB i入りのポートを同時に加熱蒸発させて、膜厚40nmの混合発光層（混合比は、DPVTP：DPAVB i=40：1重量比）を積層蒸着した。つぎに、これらを真空蒸着装置から取出し、ステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。ついで、アルミニウム及びリチウム（Al-Li）から成るリチウム濃度5原子%の合金母材を、陰極形成用の蒸着材料として用い、蒸着時の真空度 $1 \times 10^{-6}$  torr、蒸着速度0.5～1.0nm/秒の条件で蒸着し、膜厚150nmの陰極を形成した。このようにして得られた有機EL素子に、ITO電極をAl-Li合金電極を陰極にして、6Vの電圧を印加し、発光テストを行なったところ、青色の均一発光が得られた。初期性能は、印加電圧6Vで電流密度 $1.2 \text{ mA/cm}^2$ 、輝度 $100 \text{ cd/m}^2$ 、発光効率4.2ルーメン/Wであった。また、この素子を初期輝度 $100 \text{ cd/m}^2$ にて窒素気流中で定電流駆動させると、輝度が $50 \text{ cd/m}^2$ になる半減寿命は5000時間以上であった。この有機EL素子の構成および半減寿命を第2表に示す。

【0093】〔実施例2～7〕前記製造例において製造した各種有機化合物を用いて、第2表に示すとおり、実施例1における素子構成とは一部異なる素子構成とした他は、実施例1と同様にして、有機EL素子を製造し、評価をした。これら有機EL素子の構成および半減寿命を第2表に示す。

【0094】

【表2】

(34)

65

66

第 2 表

実施例	正孔注入 材料 (MTDATA)	正孔輸送 材料 (NPD)	ドーバン ト (DPAVB1)	発光材料 (DPVTP)	電子輸送 材料 (ALQ)	半減寿命(時間) 初期濃度 100 cd/m <sup>2</sup>
1	昇華品	昇華品	精製品	昇華品	精製品	7000
2	昇華品	昇華品	精製品	未精製品	精製品	5000
3	昇華品	未精製品	精製品	昇華品	精製品	6000
4	未精製品	昇華品	精製品	昇華品	精製品	4000
5	未精製品	未精製品	精製品	昇華品	精製品	3500
6	未精製品	昇華品	精製品	未精製品	精製品	3500
7	昇華品	未精製品	精製品	未精製品	精製品	3000

【0095】

【発明の効果】本発明の有機EL素子は、軽量・薄型で  
低電圧駆動のディスプレイに適用可能であり、かつ長期

20 間の駆動によっても発光輝度が減衰することがなく、耐  
久性に優れている。